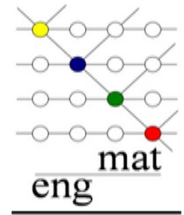




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE
MATERIAIS



Trabalho de Conclusão de Curso

**Desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos à base de ZnO
dopado com Ni obtidos por reação de combustão como materiais de
Spintrônica**

Artur de Moraes

João Pessoa - PB

2018

M827d Morais, Artur de

Desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos à base de ZnO dopado com Ni obtidos por reação de combustão como materiais de Spintrônica. – João Pessoa, 2018.

54f. il.:

Orientador: Prof. Dr. Ramon Alves Torquato.

Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Graduação em Engenharia Química) Campus I - UFPB / Universidade Federal da Paraíba.

1. Semicondutor magnético diluído 2. Óxido de zinco 3. Reação de combustão 4. Spintrônica. I. Título.

UFPB/BC

Artur de Moraes

“Desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos à base de ZnO dopado com Ni obtidos por reação de combustão como materiais de Spintrônica”

Trabalho de conclusão de curso apresentado à coordenação de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, para apreciação da banca examinadora como parte dos requisitos para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Ramon Alves Torquato

João Pessoa – PB

2018

Artur de Moraes

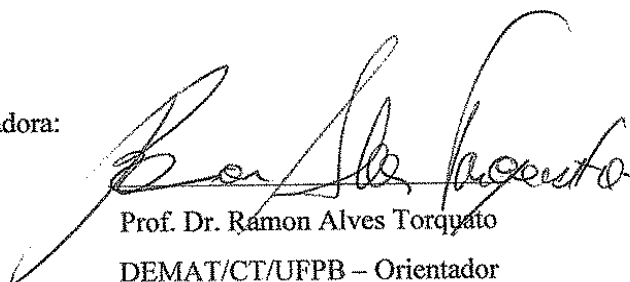
“Desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos à base de ZnO dopado com Ni obtidos por reação de combustão como materiais de Spintrônica”


Data de defesa: 08 de junho de 2018.

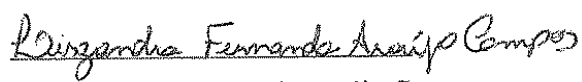
Período: 2017.2

Resultado: Aprovado

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Ramon Alves Torquato
DEMAT/CT/UFPB – Orientador


Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros
DEMAT/CT/UFPB – Examinador Interno


Profa. Dra. Lizabetha Fernanda Araújo Campos
DEMAT/CT/UFPB – Examinador Interno

“– There is no where you can hide, Spartan. Put as much distance between you and the truth as you want, it changes nothing. Pretend to be everything you are not... teacher... husband... father... but there is one unavoidable truth you will never escape: You cannot change. You will always be a monster.

– I know. But I am your monster no longer.”

Dedicatória

Para Racks.

Agradecimentos

Agradeço a todos os professores do DEMAT que contribuíram para minha formação, em especial ao professor Ramon Torquato por todos os anos de orientação no PIBIC.

Aos técnicos do LSR que ajudaram muito nas caracterizações e também à Lais, do LACOM, sem a ajuda dela os trabalhos de caracterização (DRX e Uv-Vis) teriam sido muito dificultados.

A todos os amigos que me suportaram durante a graduação, especialmente Willian Monteiro (ele sabe por que rsrs). Ao Sandro pelas indicações de filmes e a Angel por ter recebido minhas encomendas de livros e pegar quase todas as referências que eu lanço.

Obrigado a todos.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1. Introdução.....	1
1.1 Objetivos.....	2
1.1.1 Objetivos Gerais.....	2
1.1.2 Objetivos Específicos.....	3
2. Fundamentação Teórica.....	3
2.1 Semicondutores e Propriedades Magnéticas.....	3
2.1.1 Semicondutores e suas Propriedades.....	3
2.1.2 Propriedades Magnéticas dos Materiais.....	8
2.2 Spintrônica e Semicondutores Magnéticos Diluídos.....	14
2.2.1 Spintrônica.....	14
2.2.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos.....	15
2.3 Óxido de Zinco e Reação de Combustão.....	15
2.3.1 Óxido de Zinco, suas Propriedades e Aplicações.....	15
2.3.2 Processo de Reação de Combustão.....	16
3. Metodologia	18
3.1 Materiais e Métodos.....	18
3.2 Procedimento Experimental.....	19
3.3 Caracterizações.....	20
3.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	20

3.3.2 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).....	21
3.3.3 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (Uv-Vis).....	21
4. Resultados e Discussões.....	22
4.1 Difração de Raios X (DRX).....	22
4.2 Curvas de Histerese e Parâmetros Magnéticos (VSM).....	25
4.3 Espectros de Absorção e <i>Band Gaps</i> (Uv-Vis).....	29
5. Conclusão.....	33
Referências.....	34

Lista de Figuras

Figura 1 - Estruturas dos gaps de energia para metais (a), semicondutores (b) e isolantes (c).....	4
Figura 2 - Variação da Condutividade do Germânio com o Aumento da Temperatura.....	5
Figura 3 - Alteração do Gap em um Semicondutor tipo p.....	6
Figura 4 - Alteração do Gap em um Semicondutor Tipo n.....	7
Figura 5 - Estrutura Real de Bandas de Energia no Germânio (a), Silício (b) e Arseneto de Gálio (c)	8
Figura 6 - Momentos Magnéticos de Spin (a) e Orbital (b)	9
Figura 7 - Alinhamento dos íons em materiais ferromagnéticos (a), ferrimagnéticos (b) e antiferromagnéticos (c)	10
Figura 8 - Permeabilidades Relativas dos Materiais Magnéticos.....	12
Figura 9 - Magnetização de um Ferromagnético até a Saturação.....	13
Figura 10 - Curvas de Histerese de Materiais Magnéticos Duros e Moles.....	14
Figura 11 – Estrutura do Óxido de Zinco tipo Wurtzita (a). Estrutura das Bandas de Energia Direta do ZnO (b)	16
Figura 12 - Difractogramas dos Sistemas Ni1, Ni2 e ZnO Puro.....	22
Figura 13 – Difractogramas dos Sistemas Sinterizados. (a) Ni1; (b) Ni2.....	24
Figura 14 - Curva de Histerese Diamagnética do ZnO Puro.....	25
Figura 15 - Curvas de Histerese Ferromagnéticas dos Sistemas Ni1 e Ni2.....	26
Figura 16 – Curvas de Histerese dos Sistemas Sinterizados.....	28
Figura 17 - <i>Band Gap</i> do ZnO Puro Obtido pelo Método de Tauc.....	29
Figura 18– <i>Band Gap</i> dos Sistemas Ni1 (a) e Ni2 pelo Método de Tauc (b)	30
Figura 19 - Espectro de Absorbância dos Sistemas Ni1, Ni2 e ZnO Puro.....	30
Figura 20 – <i>Band gaps</i> do Sistema Ni1 sinterizado em 600°C (a) e 800°C (b)	31
Figura 21 – <i>Band gaps</i> do Sistema Ni2 sinterizado em 600°C (a) e 800°C (b)	32
Figura 22 - Espectro de Absorbância dos Sistemas Sinterizados e ZnO Puro.....	32

Lista de Tabelas

Tabela I – Informações dos Reagentes.....	18
Tabela II – Sistemas e Proporção dos Íons Metálicos.....	19
Tabela III – Parâmetros de Rede a e c dos Sistemas.....	23
Tabela IV – Parâmetros Magnéticos dos Sistemas Ni1 e Ni2.....	26
Tabela V – Parâmetros Magnéticos dos Sistemas Sinterizados.....	28
Tabela VI – <i>Band gaps</i> dos Sistemas Ni1, Ni2 e ZnO Puro.....	31
Tabela VII - <i>Band gaps</i> dos Sistemas Sinterizados.....	33

Lista de Abreviaturas e Símbolos

A – Ampère

Å – Angstron

Abs - Absorbância

B - Magnetização induzida ou densidade de fluxo magnético

BMP – Polarons magnéticos ligados (*bound magnetic polarons*)

CdS – Sulfeto de Cádmio

CdTe – Telureto de Cádmio

HgCdTe – Telureto de Mercúrio e Cádmio

Co²⁺ - Cátion cobalto

Co(NO₃)₂.6H₂O – Nitrato de cobalto hexahidratado

CH₄N₂O – Ureia

CO₂ – Gás carbônico

CO(NH₂)₂

°C – Graus Celsius

DRX – Difração de raios – x

d_{hkl} – Distância interplanar

eV – Elétron – Volt

E_g – Gap de energia ou *band gap*

Fe – Ferro

g – gramas

GaAs – Arseneto de Gálio

(Ga,Mn)As – Arseneto de Gálio dopado com Manganês

GaN

Ge – Germânio

GMR – Magnetorresistência gigante – *Giant Magnetoresistance*

H – Campo magnético aplicado externamente

H₂O - Água

H_c – Campo coercitivo

HNCO – Ácido isociânico

hkl – Índices de Miller

i – Corrente Elétrica

In – Índio

In₂O₃ – Óxido de Índio

InP – Fosfato de Índio

(In,Mn)As – Arseneto de Índio dopado com Manganês

J – Polarização magnética

K – Kelvin

kOe – quiloOersted

kV - kiloVolts

l – Comprimento do Solenóide

LED – *Light Emitting Diode*

M – Magnetização do sólido

mA - miliAmpère

min – minutos

Mn – manganês

Mr – Magnetização remanescente

Ms – Magnetização de Saturação

n – numero de espiras do solenóide

n – Número de mols de Ureia

nm – nanômetros

N₂ – Gás nitrogênio

Ni²⁺ - Cátion níquel

NiO – Óxido de Níquel

Ni₇Zn₃O – Óxido de Níquel-Zinco

NH₃ – Amônia

Ni(NH₃)₂·6H₂O – Nitreto de Níquel Hexahidratado

O²⁻ - Ânion oxigênio

Oe – Oersted

s – segundos

Si – Silício

SMD's – Semicondutores magnéticos diluídos

Spin – LED – Dispositivo spintrônico emissor de luz

Tc – Temperatura de Curie

TiO₂ – Óxido de Titânio

UV – VIS – Espectrometria na faixa do ultravioleta e visível

VSM – Magnetômetro de amostra vibrante

X – Susceptibilidade magnética

Zn - Zinco

ZnO – Óxido de zinco

ZnS – Sulfeto de Zinco

Zn(NO₃)₂.6H₂O – Nitrato de zinco hexahidratado

λ – Comprimento de Onda

μ - Permeabilidade magnética

μ_r – Permeabilidade relativa

μ_0 – Permeabilidade do vácuo

ϕ - razão de equivalência

ϕ_e – coeficiente estequiométrico dos elementos

ϕ_s – razão de estequiometria e combustível/oxidante

ϕ_m - razão de mistura

Θ – Metade do Ângulo de Difração

μm – micrômetros

Resumo

Os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) são caracterizados por apresentarem propriedades de um semicondutor em conjunto com ferromagnetismo, introduzido pela adição de íons dopantes que possuam momento magnético não nulo. A ideia de aplicação dos SMDs surgiu com o advento da spintrônica e a possibilidade de elevar a capacidade e poder e processamento, densidade de gravação de informações e miniaturizar nossos dispositivos eletrônicos, óticos e magnéticos para níveis além dos atuais. Para tal, os SMDs precisam ser fabricados, pois não existem semicondutores ferromagnéticos naturalmente. Em conjunto com o domínio das técnicas de controle e detecção de spin, necessárias na spintrônica, a obtenção de SMDs também é um ponto decisivo na consolidação dessa tecnologia. A rota de síntese é um fator que afeta diretamente as propriedades finais de um material, de modo que sistemas de composições similares possam apresentar propriedades distintas, apenas com alteração no processo de obtenção. Neste trabalho, um SMD baseado em óxido de zinco (ZnO), dopado com íons Ni^{2+} nas concentrações de 0,08 e 0,15 mols, foi sintetizado por reação de combustão. A segunda parte do trabalho consiste na sinterização dos sistemas produzidos nas temperaturas de 600 e 800°C pelo tempo de uma hora. O material foi caracterizado por Difração de Raios X, Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) e Espectroscopia Uv-Vis. Foi observada a formação da fase semicondutora do ZnO, além de uma segunda fase de óxido de níquel e uma solução sólida dos óxidos de níquel e zinco, antes e após a sinterização, respectivamente. A presença dessas fases é prejudicial às propriedades magnéticas em consequência de suas características antiferromagnéticas. Apesar disso, os sistemas estudados apresentam fraco ferromagnetismo, consistente com muitos resultados reportados na literatura. Os gaps de energia dos sistemas foram estudados pela técnica do Uv-Vis, assim como a diluição dos íons Ni^{2+} na rede. A origem do ferromagnetismo é discutida apresentando diversos pontos de vista sobre o assunto na literatura, e levando em consideração os dados obtidos neste trabalho.

Palavras-chave: semicondutor magnético diluído, óxido de zinco, reação de combustão, Spintrônica.

Abstract

Diffused magnetic semiconductors (DMS) are characterized by the properties of a semiconductor together with ferromagnetism, introduced by the addition of doping ions that have a non-zero magnetic moment. The idea of the application of the SMDs came with the advent of spintronics and the possibility of raising the capacity and power and processing, data recording density and miniaturizing our electronic, optical and magnetic devices to levels beyond current ones. For this, the DMS must be manufactured, because there are no naturally ferromagnetic semiconductors. Together with the domain of spin control and detection techniques required in spintronics, obtaining DMS is also a decisive factor in the consolidation of this technology. The route of synthesis is a factor that directly affects the final properties of a material, so that systems of similar compositions may have distinct properties, only with change in the obtaining process. In this work, a SMD based on zinc oxide (ZnO), doped with Ni^{2+} ions at concentrations of 0.08 and 0.15 mols, was synthesized by combustion reaction. The second part of the work consists of sintering the systems produced at temperatures of 600 and 800 ° C for one hour. The material was characterized by X-ray Diffraction, Vibrant Sample Magnetometry (VSM) and Uv-Vis Spectroscopy. The formation of the ZnO semiconductor phase was observed, as well as a second phase of nickel oxide and a solid solution of the nickel and zinc oxides, before and after sintering, respectively. The presence of these phases is detrimental to the magnetic properties as a consequence of their antiferromagnetic characteristics. Nevertheless, the studied systems present weak ferromagnetism, consistent with many results reported in the literature. The energy gaps of the systems were studied by the Uv-Vis technique, as well as the dilution of Ni^{2+} ions in the lattice. The origin of ferromagnetism is discussed by presenting several points of view on the subject in the literature, and taking into account the data obtained in this work.

Keywords: dilute magnetic semiconductor, zinc oxide, combustion reaction, Spintronics.

1. Introdução

Os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) são materiais que apresentam propriedade semicondutora e ferromagnetismo simultaneamente. Isso é conseguido por meio de dopagem de matrizes semicondutoras adequadas, com íons que possuam momento magnético não nulo (metais de transição ou terras raras). O principal campo de aplicação para esses materiais é a spintrônica. Spintrônica pode ser definida como uma ciência baseada em manipulação do spin dos elétrons, adicionando o controle de spin em aplicações que se baseiam em cargas elétricas ou com aplicações que se considere apenas o spin (WOLF *et al.*, 2001). A spintrônica oferece muitas vantagens em relação à atual eletrônica, como maiores capacidades de armazenamento de informações (BAIBICHI *et al.* 1988), memórias não voláteis (ZHU *et al.*, 2008), spin-LED (NISHIZAWA *et al.*, 2017), sensores (CHENG *et al.*, 2004), entre outras. As aplicações da spintrônica requerem um controle preciso do spin eletrônico. Para isso, é necessário um material com resposta ferromagnética, permitindo o controle dos spins, e semicondutividade, permitindo o controle dos elétrons.

Os semicondutores mais usados (Si, Ge e GaAs) não possuem ferromagnetismo, devido a falta de íons com momento magnético não nulo na sua composição. Para criar os semicondutores magnéticos diluídos, é necessário inserir íons ferromagnéticos na rede cristalina semicondutora. Os íons usados são metais de transição (Fe, Cr, V, Co, Mn, Ni) e terras raras (Eu, Gd, Nd). Esses íons possuem elétrons desemparelhados em subníveis de sua estrutura eletrônica e apresentam ferromagnetismo intrínseco. A pesquisa de materiais nessa área é extensa, e diversas matrizes semicondutoras adequadas já são conhecidas, tais como: óxido de titânio (TiO₂) (MATSUMOTO *et al.*, 2001), sulfeto de zinco (ZnS) (ZHAO *et al.*, 2017), óxido de zinco (ZnO) (MHANDI *et al.*, 2014), e mais amplamente, compostos dos grupos III-V e II-VI (DIETL *et al.*, 2010).

Um dos materiais mais amplamente pesquisados como matriz de SMD é o ZnO. Na literatura podem ser encontrados diversos trabalhos tratando da dopagem do óxido de zinco com diversos metais de transição e terras raras, obtendo com sucesso o ferromagnetismo desejado (DIETL *et al.*, 2001). O óxido de zinco é um material semicondutor de gap largo, entre 3,2 e 3,4 (JANOTTI *et al.*, 2009; UNGUREANU *et al.*, 2001), com aplicações desde a eletrônica, até a área de biomateriais (RAMACHANDRA *et al.*, 2014), pode ser sintetizado por diversos métodos, tanto no estado puro ou como um SMD. O interesse pelo ZnO nessas aplicações foi despertado após o trabalho experimental na dopagem, e detecção de

ferromagnetismo, do ZnO dopado com Mn junto com a teoria da origem do ferromagnetismo em semicondutores tipo *p* dopados com manganês (DIETL *et al.*, 2001). O sucesso de obtenção das propriedades nos SMD está diretamente ligado ao tipo de técnica de síntese empregado na sua fabricação. Entre as técnicas de síntese com resultados adequados para SMD, podemos citar: sol-Gel (HUSAIN *et al.*, 2013), co-precipitação (SHARMA *et al.*, 2009), solução aquosa (WU *et al.*, 2009), método Pechini (KIMINAMI *et al.*, 2017), método hidrotérmico (WU *et al.*, 2005), e para o presente trabalho, reação de combustão (TORQUATO *et al.*, 2017).

A síntese por reação de combustão consiste numa rápida reação química, altamente exotérmica, capaz de produzir diversos materiais cerâmicos de características em pó nanométricas. Durante o processo, altas temperaturas podem ser alcançadas pela decomposição da mistura combustível-oxidante, o que contribui para eliminação de impurezas e garante a cristalização dos produtos formados. A decomposição da mistura dos componentes também produz uma grande quantidade de gases que contribuem para dissipar parte do calor produzido na reação, evitando aglomeração excessiva no produto final. O processo de combustão pode ser controlado pela mudança de parâmetros como taxa de aquecimento, estequiometria dos reagentes, razão combustível-oxidante, volume do cadinho da reação e disponibilidade de oxigênio (COSTA *et al.*, 2009). O cálculo da estequiometria de reação é feito com base na valência total dos elementos oxidantes e redutores, como descrito por Jain *et al.* (JAIN *et al.*, 1981). Além das vantagens já citadas, a reação de combustão também é um método de fácil execução e não requer uma aparelhagem sofisticada, o que a torna uma técnica atrativa e de baixo custo.

Desta forma, o objetivo desse trabalho é estudar o óxido de zinco dopado com o metal de transição níquel, em diferentes concentrações do íon dopante, através da reação de combustão, para aplicações na área da spintrônica. A segunda parte do trabalho consiste na sinterização das amostras dopadas nas temperaturas de 600 e 800 °C e avaliar o efeito na estrutura, no *gap* e nas propriedades magnéticas finais dos sistemas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a produção de um semicondutor magnético diluído, com matriz de óxido de zinco (ZnO) e dopagem com metal de transição níquel, formando o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ (com X sendo 0,08 e 0,15 mol) e submeter a ao processo de sinterização nas temperaturas de 600 e 800 °C. A rota de síntese utilizada na produção é a reação de combustão como alternativa de síntese de materiais para spintrônica.

1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir os semicondutores magnéticos diluídos $ZnO:Ni$ nas concentrações 0,08 e 0,15 mol de níquel e sinteriza-los nas temperaturas de 600 e 800°C por uma hora. O método de síntese utilizado é a reação de combustão.
- Avaliar o efeito da concentração de níquel e da sinterização nas propriedades magnéticas, estrutura e *gap* energético.
- Avaliar a eficiência da reação de combustão como método de síntese para SMDs, comparando com trabalhos similares reportados na literatura.
- Caracterizar os sistemas em cada concentração por Difração de raios X (DRX), Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (Uv-Vis) e Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).

2. Fundamentação Teórica

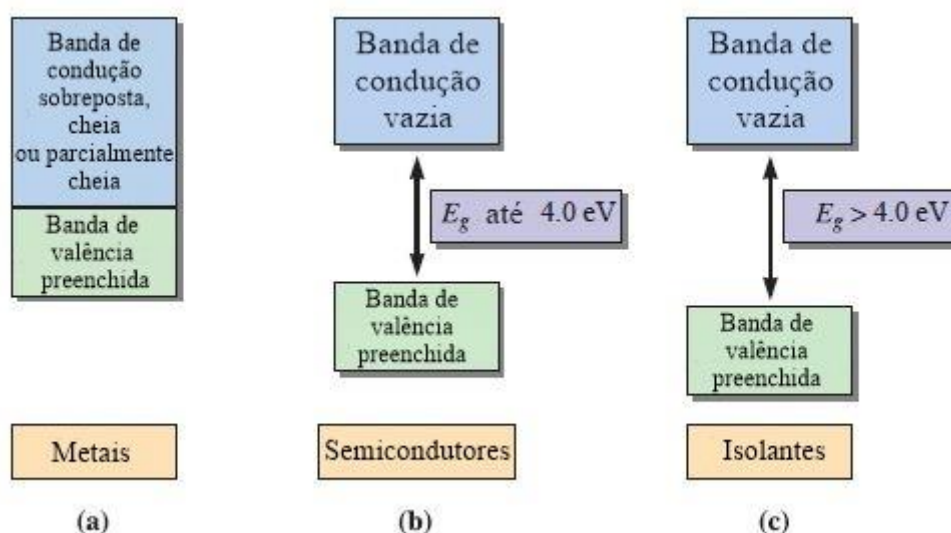
2.1 Semicondutores e Propriedades magnéticas

2.1.1 Semicondutores e suas Propriedades

O desenvolvimento de materiais semicondutores e seus dispositivos representaram um marco na história da tecnologia. A microeletrônica está presente em praticamente qualquer área das nossas vidas, desde eletrodomésticos, até celulares computadores. O silício (Si) é um dos materiais que definiram os avanços da indústria dos semicondutores nas últimas décadas do século XX e continua até hoje como um dos semicondutores mais usados na construção dos circuitos integrados. A propriedade que destaca os semicondutores e os tornam essenciais

na indústria eletrônica é a capacidade de controle de sua condutividade/ resistividade elétrica através do processo de dopagem. Semicondutores apresentam uma faixa de energia, conhecida como *gap* de energia ou *band gap* (E_g), separando a banda de valência da banda de condução. A diferença entre condutores, semicondutores e isolantes está na largura do *gap* energético, sendo uma característica decisiva na condutividade do material. Nos semicondutores, o *gap* tem valores de até 4 eV (ASKELAND *et al.*, 2010). A Figura 1 ilustra os *gaps* em materiais condutores, semicondutores e isolantes.

Figura 1 - Estruturas dos gaps de energia para metais (a), semicondutores (b) e isolantes (c)



Fonte: ASKELAND, 2010. Adaptado.

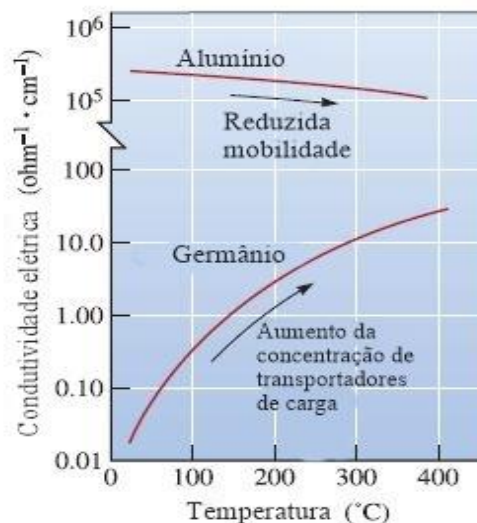
A propriedade que torna os semicondutores atraentes na indústria eletrônica é a capacidade de controle dos níveis de energia no interior do *gap*, de maneira extremamente precisa e controlada, por meio da adição de quantidades mínimas de impurezas na composição do material. Essas impurezas são conhecidas como dopantes (JACOBUS, 2008).

Os semicondutores mais abundantemente usados na indústria eletrônica são o silício (Si, $E_g \cong 1,1$ eV) e o germânio (Ge, $E_g \cong 0,67$ eV), ambos presentes no grupo 4B da tabela periódica. Diversos outros semicondutores também são usados na indústria para aplicações elétricas e optoeletrônicas. Semicondutores II- VI são compostos formados por elementos dos grupos 2B e 6B (CdS, CdSe, HgCdTe, ZnO, entre outros). Os elementos dos grupos III-V

também formam importantes compostos semicondutores, como GaN, InP e GaAs (ASKELAND *et al.*, 2010). O arseneto de gálio (AsGa) também é amplamente utilizado na indústria optoeletrônica (COLOMBO *et al.*, 2009; BERROTH *et al.*, 1991; SCHOENBERG *et al.*, 1997).

Os compostos semicondutores citados são do tipo intrínseco, ou seja, materiais puros e sem nenhum tipo de impureza (nesse caso, impurezas propositalis) na sua estrutura. Semicondutores intrínsecos não são muito utilizados devidos sua condutividade variar de forma exponencial com a temperatura, fazendo com que seja difícil trabalhar com esses tipos de materiais (ASKELAND *et al.*, 2010). A Figura 2 mostra a variação da condutividade com a temperatura para o germânio. Os semicondutores extrínsecos, isto é, semicondutores que possuem pequenas quantidades de dopantes em sua composição, são mais estáveis mesmo em temperaturas de algumas centenas de graus acima da temperatura ambiente, isso os tornam mais fáceis de trabalhar e, conseqüentemente, são bem mais utilizados na indústria. Os semicondutores extrínsecos podem ser de dois tipos, dependendo do tipo de dopante utilizado em sua fabricação. São eles: *tipo p* e *tipo n* (JACOBUS, 2008).

Figura 2 - Variação da Condutividade do Germânio com o Aumento da Temperatura

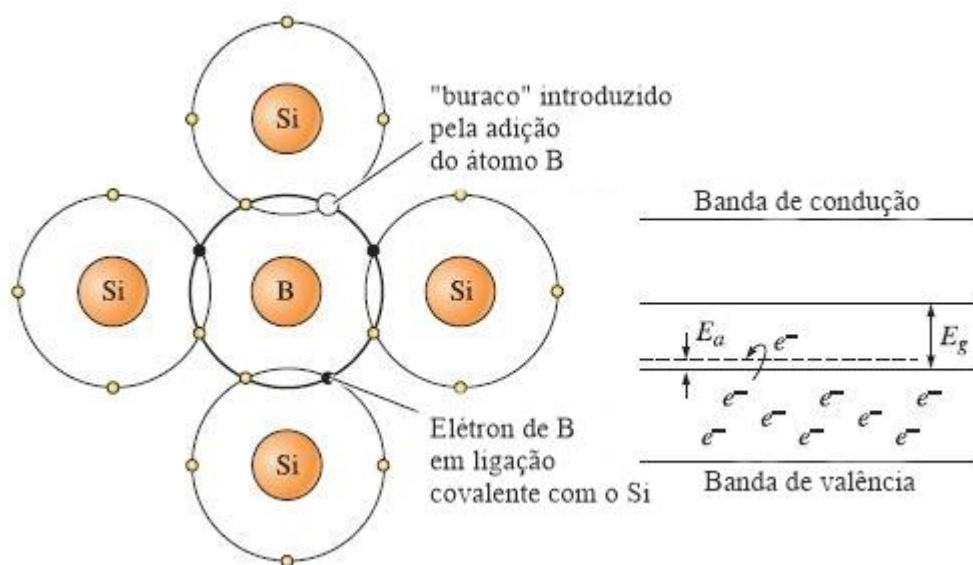


Fonte: ASKELAND, 2010. Adaptado.

O silício tem quatro elétrons na última camada, isso torna necessário que ele faça quatro ligações químicas para obter estabilidade. Utilizando o silício como base, ao adicionar

uma impureza que possua três elétrons na camada de valência, como o boro, será criado um “buraco” onde deveria haver uma ligação química. Esses buracos são preenchidos com elétrons vizinhos (que possuam energia para se mover), gerando a condutividade. A quantidade de buracos inserida na estrutura depende da quantidade de impureza que é adicionada, fazendo com que a condutividade seja alterada de acordo com a aplicação desejada. A Figura 3 ilustra o processo de absorção de energia pelos elétrons em um semiconductor tipo p. Os buracos criam estados de energia dentro do *gap* chamados de estados aceitadores. Para um elétron ser promovido nesses estados basta a absorção de uma quantidade de energia E_a , deixando assim um estado vago na camada de valência. Os estados vagos participam da condução (JACOBUS, 2008).

Figura 3 - Alteração do Gap em um Semiconductor tipo p

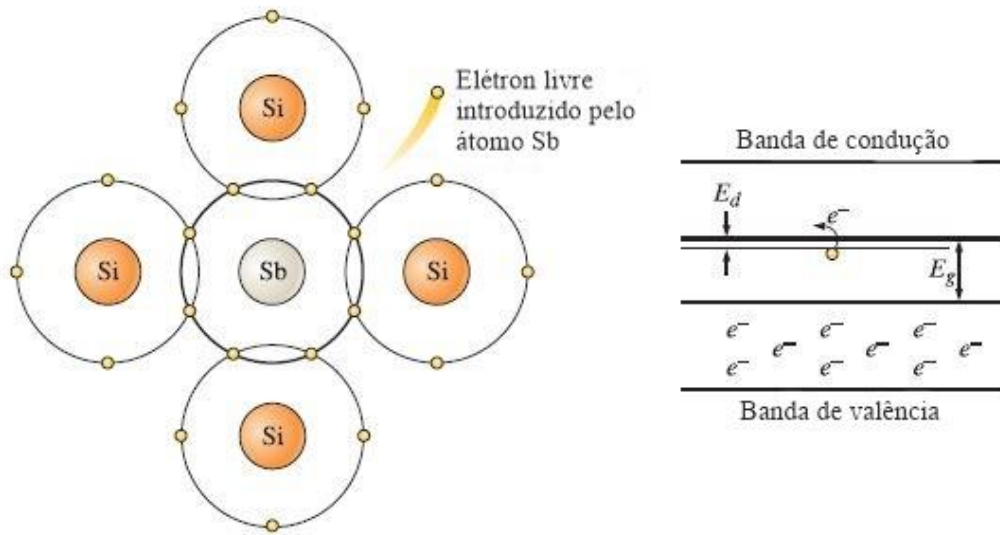


Fonte: ASKELAND, 2010. Adaptado.

Ainda com o silício como base e considerando um dopante como o fósforo ou antimônio, que possuem cinco elétrons na última camada, podemos esquematizar um semiconductor tipo n. Dentro do silício as quatro ligações normais são feitas, porém, um elétron fica relativamente livre para se mover pela estrutura. Esses dopantes inserem níveis energéticos logo abaixo da banda de condução, como mostrado na Figura 4. Como o elétron em excesso não está fortemente ligado a nenhum átomo, uma pequena absorção de energia E_d

é capaz de promovê-lo para a banda de condução. Assim, a energia que irá controlar a condução será E_g e não mais E_g (ASKELAND *et al.*, 2010; JACOBUS, 2008).

Figura 4 - Alteração do Gap em um Semicondutor Tipo n

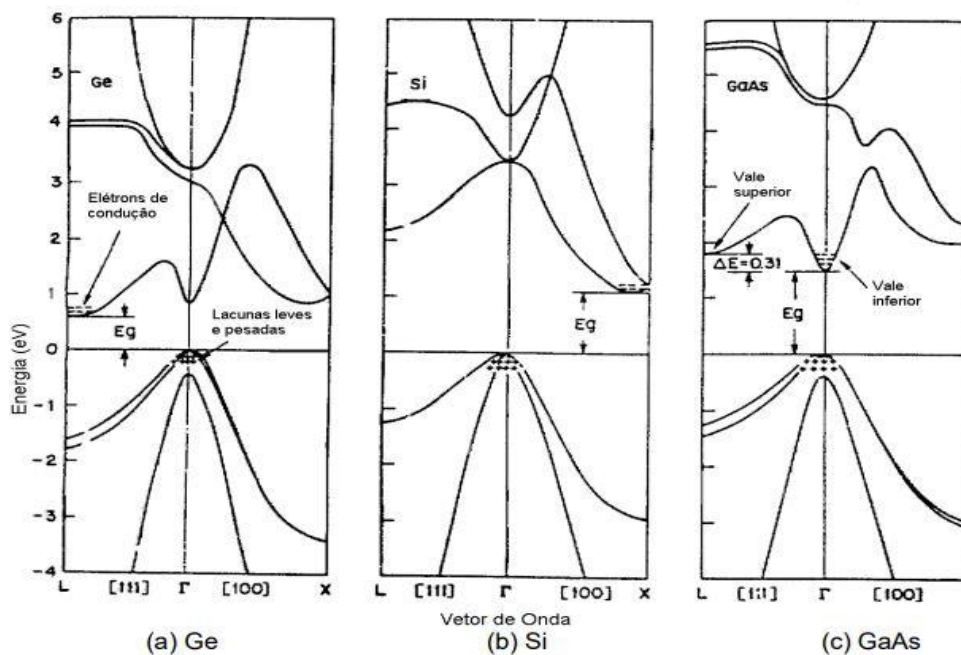


Fonte: ASKELAND, 2010. Adaptado.

Outra diferença fundamental entre os semicondutores é o tipo de transição eletrônica do material, definindo-o como um semicondutor de *gap* direto ou indireto. Em um semicondutor de *gap* direto, os elétrons promovidos a níveis superiores ou à banda de condução são capazes de se recombinar com os buracos da camada de valência, produzindo luz no processo. Esse processo de recombinação é conhecido como recombinação radiativa (ASKELAND *et al.*, 2010). Como o processo de recombinação dependerá dos níveis de energia, é possível controlar a quantidade de energia que será liberada por meio da dopagem. A energia de ondas eletromagnéticas, como a luz, é relacionada com seu comprimento de onda. Logo, é possível controlar qual comprimento de onda será emitido. Esse processo é extremamente útil na construção de dispositivos óticos, como LEDs e lasers. Diferentes cores podem ser obtidas com a variação do comprimento de onda emitido na recombinação (ASKELAND *et al.*, 2010; JACOBUS, 2008). Em semicondutores de *gap* indireto os elétrons não são capazes liberarem energia na forma de fóton durante sua recombinação. Nesse caso, a recombinação gera calor, dissipado pelo material. Esse processo é chamado de recombinação não radiativa. Essa diferença fundamental é causada pelas estruturas dos níveis de energias nos semicondutores diretos e indiretos. A Figura 5 mostra a estrutura de bandas

reais para o silício, germânio e arseneto de gálio. Nas bandas de energia do germânio e do silício, Fig. 5a e 5b, é possível notar que o máximo da banda de valência não coincide como mínimo da banda de condução, no mesmo vetor de onda. Para a transição nesses materiais ocorrer, é necessário que o elétron interaja com algum tipo de partícula, como fônons da rede cristalina, além do estímulo elétrico/ótico. Esse tipo de transição é mais difícil de ocorrer, quando comparada a uma transição direta. Na Figura 5c, é apresentada a estrutura direta do arseneto de gálio. O mínimo e o máximo das bandas coincidem no mesmo vetor de onda, assim, os elétrons envolvidos nas transições só precisam absorver ou liberar energia para transitar entre as bandas (JACOBUS, 2008).

Figura 5 - Estrutura Real de Bandas de Energia no Germânio (a), Silício (b) e Arseneto de Gálio (c)



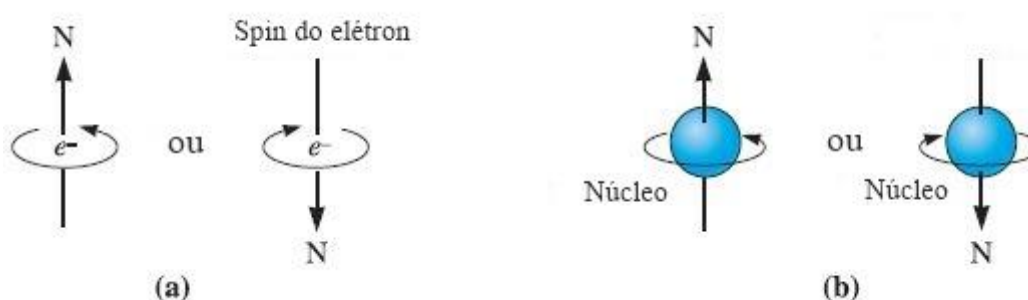
Fonte: JACOBUS, 2008.

2.1.2 Propriedades Magnéticas dos Materiais

Os diversos tipos de comportamentos magnéticos apresentados pelos materiais têm origem nas suas interações em nível atômico dos elementos constituintes e estruturas cristalinas. O Momento magnético de um átomo vem de dois pontos principais: do Momento de dipolo angular magnético orbital e do Momento angular magnético gerado pelo spin dos

elétrons, como mostrado na Figura 6. O Momento magnético de um átomo é a soma vetorial de todos os Momentos angulares dos elétrons (de spin e orbital) (FARIA *et al.*, 2005). Essa soma pode gerar dois resultados: os momentos podem estar orientados de tal forma que se cancelem mutuamente, fazendo com que o átomo não apresente um momento magnético líquido. Materiais que não apresentam momentos magnéticos líquido são chamados de diamagnéticos. O outro resultado é um cancelamento parcial dos momentos dos elétrons, de modo que o átomo, e o material em geral, apresentará algum tipo de interação magnética. Nesse caso, a interação apresentada pelo material pode ser paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo (FARIA *et al.*, 2005).

Figura 6 - Momentos Magnéticos de Spin (a) e Orbital (b)

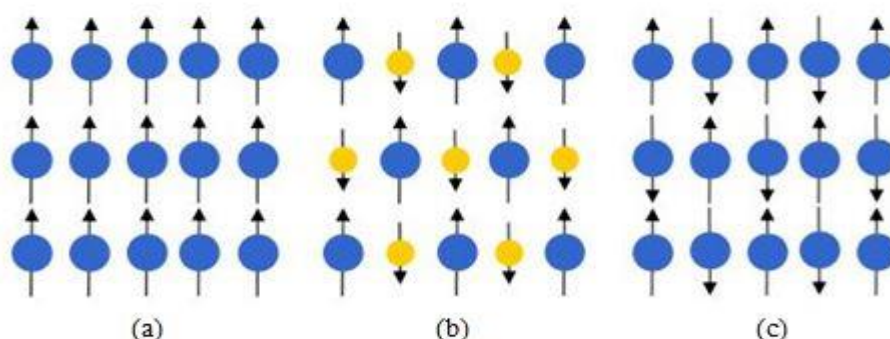


Fonte: ASKELAND, 2010. Adaptado.

Nos materiais diamagnéticos os momentos se alinham de forma a se anularem mutuamente, de modo que o material não produz um campo magnético próprio. Quando submetidos a um campo externo, os momentos tendem a se alinhar de forma contrária ao campo, gerando uma espécie de magnetização negativa. A tendência destes materiais é de se afastarem das regiões onde o campo magnético externo for mais forte. Materiais paramagnéticos apresentam campo magnético próprio, porém, possuem susceptibilidades magnéticas comparáveis aos diamagnéticos. Esse fato faz com que mesmo na presença de um campo externo, os paramagnéticos não sejam capazes de produzir fortes campos próprios. Os ferromagnéticos apresentam comportamento similar aos paramagnéticos: elétrons desemparelhados e campo magnético próprio. Nos ferromagnéticos, as susceptibilidades magnéticas variam de centenas a milhares de vezes maiores do que nos paramagnéticos. Estes materiais possuem elétrons desemparelhados nas últimas camadas e são capazes de produzir

campos magnéticos quando estimulados por um campo externo, e após a retirada do campo externo, manter certa magnetização. Quando na presença de um campo externo, os domínios magnéticos de um ferromagnético tendem a se alinhar, produzindo um campo cada vez mais forte, até ser atingido o ponto de saturação, onde todos os domínios magnéticos são alinhados. Esse ponto é conhecido como magnetização de saturação (M_s), a magnetização máxima que o material pode alcançar (ASKELAND *et al.*, 2010; FARIA *et al.*, 2005). O alinhamento dos domínios é afetado fortemente pela temperatura. A energia térmica tende a destruir o alinhamento, fazendo os domínios assumirem posições aleatórias, causando redução na magnetização. Se a temperatura subir o suficiente, todo o alinhamento pode ser desfeito, fazendo com que o material se comporte como um paramagnético. A temperatura em que isso ocorre é chamada temperatura de Curie (T_c) (FARIA *et al.*, 2005). É um parâmetro importante no uso de ferromagnéticos. Materiais ferrimagnéticos apresentam dois tipos de íons ferromagnéticos que se alinham de forma antiparalela. Como os íons são distintos, o momento magnético líquido não é nulo como nos diamagnéticos, porém, não é tão forte quanto nos ferromagnéticos. Por fim, os materiais antiferromagnéticos apresentam seus íons alinhados de forma antiparalela, de modo que há um cancelamento total dos momentos magnéticos. Na presença de um campo externo esses materiais não se magnetizam. A Figura 7 ilustra a disposição dos íons nos materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos.

Figura 7 - Alinhamento dos íons em materiais ferromagnéticos (a), ferrimagnéticos (b) e antiferromagnéticos (c)



Fonte: Adaptado, 2018.

Materiais magnéticos também podem ser diferenciados e classificados com base em sua permeabilidade relativa μ_r . Em aplicações que se necessite um campo magnético uniforme, pode-se usar um solenoide para produzir o campo. O campo magnético H no centro de um solenóide pode ser calculado levando em consideração a corrente elétrica (i) que passa pelas espiras, o número n de espiras e o comprimento (l) do solenóide. O campo H , em $A.m^{-1}$, é dado por:

$$H = \frac{n.i}{l} \quad (1)$$

O campo produzido é influenciado pelo meio em que o solenóide está imerso ou que está contido em seu interior. No vácuo, o campo, dado em Tesla (T), é:

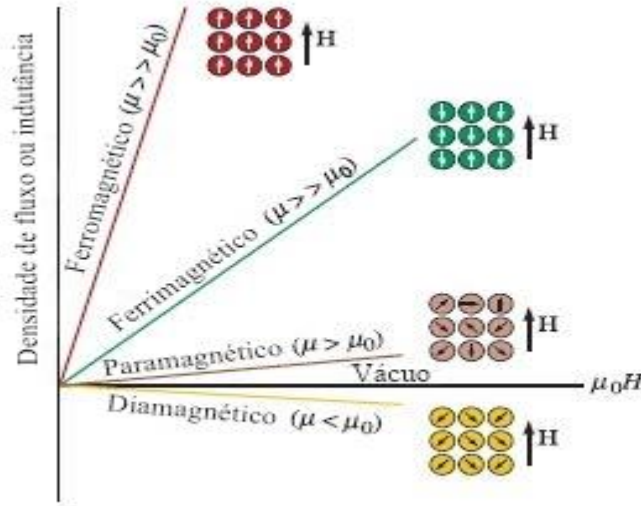
$$B = \mu_0 . H \quad (2)$$

A permeabilidade do vácuo é uma constante universal, $\mu_0 = 4\pi.10^{-7} H.m^{-1}$. No caso do solenóide se encontrar em qualquer outro meio que não seja o vácuo, o campo magnético B será:

$$B = \mu_r . \mu_0 . H \quad (3)$$

O campo B também é conhecido como indutância ou densidade de fluxo. A permeabilidade relativa μ_r depende do material colocado no interior do solenóide. Materiais paramagnéticos possuem valores de μ_r ligeiramente superiores à unidade, enquanto diamagnéticos apresentam valores um pouco inferiores à unidade. Por definição, μ_r é 1 e adimensional. Os ferromagnéticos apresentam valores de μ_r consideravelmente maiores do que a unidade, daí surge sua capacidade de produzir fortes campos magnéticos quando submetidos a um campo externo (FARIA *et al.*, 2005). O comportamento da permeabilidade relativa dos materiais magnéticos é ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Permeabilidades Relativas dos Materiais Magnéticos



Fonte: ASKELAND, 2010. Adaptado.

A permeabilidade e susceptibilidade magnética de um material são formas diferentes de descrever o mesmo fenômeno. Uma diz o quão permeável a um campo externo o material é, a outra diz o quão susceptível. A relação entre ambas é dada por:

$$\chi = \mu_r - 1 \quad (4)$$

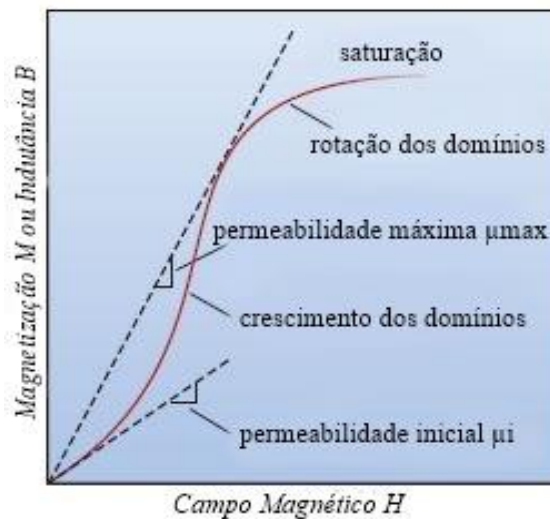
A magnetização dos materiais é relacionada com sua susceptibilidade. O processo de magnetização ocorre quando um campo externo é aplicado, causando alinhamento dos domínios magnéticos do material. Esse alinhamento também produz um campo magnético, que é proporcional à susceptibilidade e permeabilidade do mesmo. Ao se aplicar o campo externo, o campo resultante B , será a soma do campo aplicado com o campo produzido pelo alinhamento dos domínios, ou campo do material magnetizado (M), dado pela Eq. (5).

$$B = \mu_0 \cdot H + \mu_0 \cdot M = \mu_0 \cdot H + J \quad (5)$$

Onde J é a polarização magnética. A Figura 9 mostra uma curva de magnetização de um material ferromagnético hipotético. O eixo x corresponde ao campo externo H . À medida que o campo H é aumentado, o material tende a ser magnetizado, gerando maiores campos de magnetização, até atingir o limite, a magnetização de saturação M_s . Reduzindo o campo

externo a zero, verifica-se que a magnetização não se torna zero. Nesse caso, o material permanece com um valor de magnetização chamado de remanência ou magnetização remanescente (M_r). Para reduzir a magnetização à zero é necessária a aplicação de um campo externo no sentido contrário a magnetização. Esse campo é chamado de campo coercitivo H_c . Quando se aumenta ainda mais o campo desmagnetizante, a curva de magnetização assume uma polaridade oposta. Repetindo todo o processo de aplicação do campo externo, obtém-se uma curva fechada de magnetização, conhecida como curva de histerese magnética (FARIA *et al.*, 2005).

Figura 9 - Magnetização de um Ferromagnético até a saturação

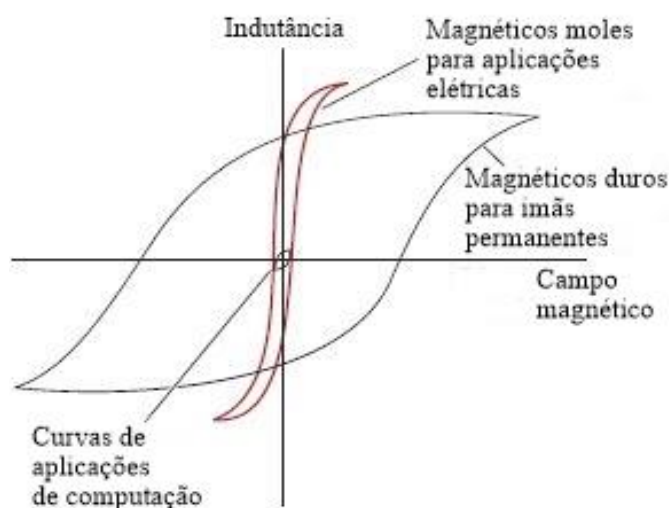


Fonte: ASKELAND, 2010. Adaptado.

A forma da curva de histerese indica a facilidade com que um material pode ser magnetizado ou desmagnetizado. Materiais magnéticos duros apresentam curvas de histerese com grandes áreas internas, indicando que mais energia precisa ser dissipada para magnetizar/desmagnetizar esses materiais. São capazes de reter altos valores de remanência e magnetização de saturação, têm altos valores de campo coercitivo, quando comparados com os magnéticos moles. São utilizados em aplicações que necessitem de altos campos magnéticos como ímãs permanentes. Curvas de histerese com pequenas áreas internas são características de materiais magnéticos moles. Esses materiais têm menores valores de magnetização remanescente (quando comparados com os magnéticos duros), e podem ser magnetizados/desmagnetizados com facilidade. São usados basicamente em aplicações de

eletrônica (ASKELAND *et al.*, 2010; FARIA *et al.*, 2005). A Figura 10 mostra curvas de histerese características desses materiais.

Figura 10 - Curvas de Histerese de Materiais Magnéticos Duros e Moles



Fonte: ASKELAND, 2010.

2.2 Spintrônica e Semicondutores Magnéticos Diluídos

2.2.1 Spintrônica

Spintrônica, ou *spin electronics*, é a ciência de utilização de *spins* em metais e semicondutores, cujo objetivo é controlar propriedades magnéticas/ópticas/elétricas por meio de estímulos que podem ser óticos, elétricos e magnéticos (FUSIL *et al.*, 2014; ŽUTIĆ *et al.*, 2004; DIETL *et al.*, 2014). O objetivo da spintrônica é criar dispositivos menores, mais potentes e com menor consumo de energia que os atuais, através da combinação de propriedades em um mesmo material. O interesse nessa área surgiu com o descobrimento do efeito da magnetorresistência gigante (GMR), em 1988. O GMR, *giant magnetoresistance*, é um efeito de diminuição da resistência elétrica de heteroestruturas por meio do alinhamento dos domínios magnéticos de camadas dessa estrutura com um campo magnético externo. Baibich *et al* (BAIBICHI *et al.*, 1988) reportou esse efeito pela primeira vez em uma estrutura alternada de camadas ferromagnéticas de ferro, magnetizadas de forma antiparalela entre si, e camadas paramagnéticas de cromo. Foi observado que a resistência elétrica do conjunto era reduzida enormemente quando um campo magnético alinhava a magnetização das camadas de

ferro na mesma direção. Quando o campo externo era retirado, e as camadas voltavam para sua posição original, o valor da resistência elétrica também voltava ao normal. Isso mostrou que o controle do *spin* eletrônico tem efeito significativo nas propriedades dos materiais de uma forma que ainda não se conhecia. Desde então muito estudo tem sido feito para aprimorar essa “nova eletrônica”, com o desenvolvimento de novos materiais até técnicas de controle e detecção de correntes polarizadas de *spin* (DIETL *et al.*, 2014).

2.2.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos

Para o desenvolvimento real da spintrônica, são necessários materiais que alinhem propriedades semicondutoras e ferromagnetismo, de modo que seja possível manipular o *spin* e a carga dos elétrons, simultaneamente. Porém, esses materiais não existem naturalmente, daí existe a necessidade dopagem de matrizes semicondutoras adequadas com íons ferromagnéticos, como metais de transição e terras raras, de modo que essas matrizes se tornem ferromagnéticas. Materiais semicondutores dopados com pequenas quantidades de íons ferromagnéticos são conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos ou SMDs. Entre os semicondutores estudados para aplicação em spintrônica, podemos citar: arseneto de índio dopado com manganês (In,Mn)As (OHNO *et al.*, 1992), arseneto de gálio (Ga,Mn)As (OHNO *et al.*, 1996) e alguns semicondutores II-VI como óxido de titânio (MATSUMOTO *et al.*, 2001), sulfeto de zinco (ZHAO *et al.*, 2017) e óxido de zinco (MHANDI *et al.*, 2014). O óxido de zinco, em particular, ganhou destaque como um promissor SMD após os trabalhos de Dietl *et al* (DIETL *et al.*, 2001), onde estudos teóricos previam que o óxido de zinco dopado com metais de transição seria capaz de se tornar ferromagnético e manter a propriedade em temperaturas acima da temperatura ambiente. Desde então muitos trabalhos reportam experimentalmente SMDs baseados em óxido de zinco com diversos metais de transição (UEDA *et al.*, 2001) e terras raras (UNGUREANU *et al.*, 2007).

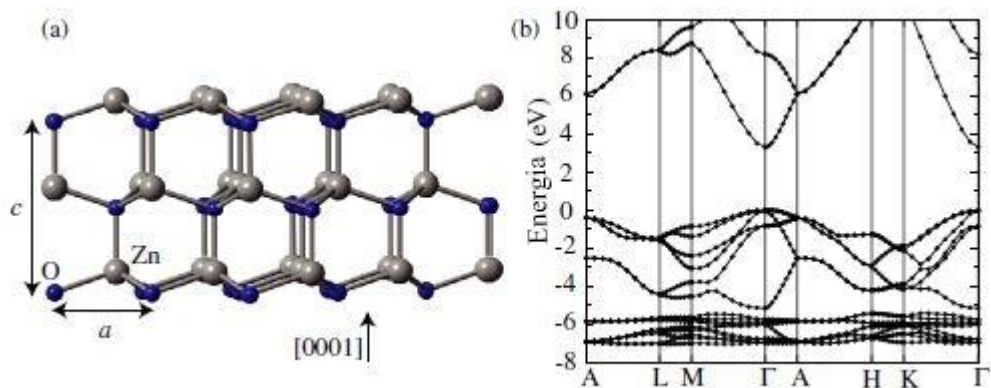
2.3 Óxido de Zinco e Reação de Combustão

2.3.1 Óxido de Zinco, suas Propriedades e Aplicações

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor II-VI amplamente utilizado desde a indústria optoeletrônica até a área de biomateriais. O ZnO possui um *band gap* direto, de aproximadamente 3,37 eV (MANG *et al.*, 1995). Apresenta estrutura cristalina hexagonal Wurtzita e pode ser produzido por diversos métodos e morfologias, como filmes finos (UEDA *et al.*, 2001; SCHWARTZ *et al.*, 2004), nanopartículas (ELILARASSI *et al.*, 2010),

nanobastões (JUNg *et al.*, 2003) e nanofios (XING *et al.*, 2008). A Figura 11 mostra a estrutura cristalina do ZnO e sua estrutura de banda de energia. Como SMD, o ZnO já foi reportado apresentando ferromagnetismo e também com a ausência dessa propriedade (DOGRA *et al.*, 2010). Os SMD são sensíveis ao tipo de método utilizado na sua produção, de modo que um mesmo material produzido de diferentes formas pode apresentar propriedades distintas. Então a busca por SMDs também foca em métodos de síntese. Entre os diversos métodos de produção de SMDs, a reação de combustão se destaca como um dos mais simples, barato e de fácil execução, além de produzir materiais com as características desejadas. Diversos trabalhos de síntese de SMD baseado em óxido de zinco obtido por reação de combustão estão presentes na literatura e com a presença confirmada de ferromagnetismo acima da temperatura ambiente. (TORQUATO *et al.*, 2017).

Figura 11 – Estrutura do Óxido de Zinco tipo Wurtzita (a). Estrutura das Bandas de Energia do ZnO (b)



Fonte: JANOTTI, 2009. Adaptado.

2.3.2 Processo de Reação de Combustão

A reação de combustão é um processo de síntese descrito como uma reação exotérmica, simples, rápida e capaz de produzir materiais cerâmicos de alta pureza e características nanométricas. A reação é feita apenas aquecendo a mistura estequiométrica dos reagentes até que ocorra a ignição. Comparado com outros métodos de síntese, a reação de combustão tem a vantagem de ser simples, barato e fácil de executar, além de consumir pouca energia. Durante a síntese, altas temperaturas podem ser alcançadas, facilitando a eliminação de impurezas voláteis e garantindo a cristalização do produto (COSTA *et al.*, 2009). Além disso, a decomposição dos precursores produz uma grande quantidade de gases na sua

decomposição, o que contribui para dissipar parte da energia térmica do sistema, evitando que o material sofra aglomeração e crescimento de grão exagerado (COSTA *et al.*, 2009).

O mecanismo da reação de combustão envolve desidratação, decomposição, inchamento e ignição. O prosseguimento da reação e decomposição dos precursores depende dos tipos de oxidantes e redutores (combustível) utilizados. No geral, a mistura dos reagentes se decompõe em géis metálicos, metal – (OH)(NO₃)₂ e compostos nitrogenados. Após essa decomposição, a mistura tende a formar uma espécie de espuma (constituída dos diversos compostos envolvidos na decomposição dos reagentes), que sofre inchamento, de acordo com o aumento da concentração de gases combustíveis provenientes da decomposição (NH₃, N₂, HNCO). Por fim, a acumulação dos gases faz com que a mistura sofra ignição, com uma grande liberação de energia e gases de combustão (CO₂, N₂, H₂O). Após a ignição, a reação se sustenta com a energia liberada na própria decomposição dos precursores e se completa em poucos instantes. A reação pode ser controlada pelo tipo e quantidade do combustível e temperatura de aquecimento da mistura (COSTA *et al.*, 2009).

Em processos de síntese por combustão é importante que a estequiometria correta entre oxidantes e redutores deve ser especificada. Um parâmetro conhecido como *razão de equivalência* (ϕ) é usado para expressar a estequiometria dos sistemas. A razão de equivalência é definida por:

$$\phi = \frac{\phi_s}{\phi_m} \quad (6)$$

Onde: ϕ_s é a *razão de estequiometria e combustível/oxidante* e ϕ_m é a *razão de mistura*. Para $\phi > 1$, a mistura é considerada como pobre em combustível. Quando $\phi < 1$, a mistura é dada como rica em combustível e $\phi = 1$ é considerada uma mistura estequiométrica (COSTA *et al.*, 2009).

Levando em consideração que elementos oxidantes e redutores podem estar presentes nos precursores oxidantes e redutores, Bakhman (BAKHMAN, 1968) propôs que ϕ fosse alterado para ϕ_e , denominado *coeficiente estequiométrico dos elementos*, definido por:

$$\phi_e = \frac{\text{Composição total em elementos oxidantes}}{\text{Composição total em elementos redutores}} \quad (7)$$

Esse método, apesar de útil, tornava necessário o ajuste de toda a reação química, o que pode ser complicado quando se trabalha com vários componentes. Um método similar, porém mais simples foi proposto por Jain *et al* (JAIN *et al.*, 1981), e é aplicável para sistemas complexos com mais de dois componentes. O método é baseado no cálculo da valência total de elementos redutores e oxidantes. A mistura será estequiométrica quando a soma de todas as valências envolvidas for igual à zero, ou seja:

$$\phi_e = 1 = \frac{\Sigma(\text{Quantidade de cada elemento oxidante} \times \text{suas valências})}{\Sigma(\text{Quantidade de cada elemento redutor} \times \text{suas valências})} \quad (8)$$

A mistura é estequiométrica quando o valor total de valências positivas for igual ao valor das valências negativas. O método descrito por Jain é utilizado neste trabalho para produzir os sistemas de ZnO dopado com metais de transição.

3. Metodologia

3.1 Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados para produção dos SMDs são apresentados na tabela I. Os sistemas consistem nas dopagens de níquel, denominados Ni1 e Ni2, formado pelas duas amostras de diferentes concentrações de níquel (0,08 e 0,15 mol, respectivamente). O metal de transição níquel foi escolhido como dopante, pois apresenta elétrons desemparelhados na camada 3d que produzem um Momento magnético não nulo, que é explicado e pode ser determinado com a regra de Hund (REZENDE, 2014). A presença do Momento magnético não nulo é fundamental na geração propriedade magnética do SMD. Os sistemas Ni1 e Ni2 foram sinterizados nas temperaturas de 600 e 800°C. Todos os reagentes utilizados são da marca Vetec.

Tabela I – Informações dos Reagentes

Reagente	Fórmula	Massa molar (g/mol)	Pureza (%)
Nitrato de Zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,49	98
Nitrato de Níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,81	98
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,06	98

Fonte: Dados do autor, 2018.

3.2 Procedimento Experimental

Na síntese dos sistemas de ZnO dopados foram utilizados nitratos, como agente oxidante e fonte dos cátions metálicos. O combustível responsável pelo fornecimento de energia da reação é a ureia, atuando como agente redutor.

A reação é feita com base na teoria dos explosivos e propelentes, descrita por Jain *et al* (JAIN *et al.*, 1981). Nessa teoria, a reação é montada considerando a quantidade n de combustível que deverá ser usada para balancear a reação, com as quantidades dos outros reagentes determinadas pelo produto a ser obtido. No nosso caso, devem ser consideradas as quantidades de cada elemento no SMD final. A tabela II apresenta os sistemas e quanto de cada reagente será utilizado para obter a proporção de cada íon.

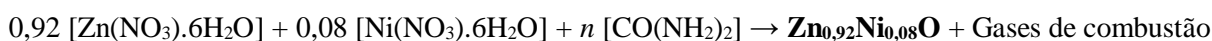
Tabela II – Sistemas e Proporção dos Íons Metálicos.

Denominação	Sistemas	Quantidade de Nitrato (mol)	
		Zn	Ni
Ni1	$\text{Zn}_{0,92}\text{Ni}_{0,08}^{\circ}$	0,92	0,08
Ni2	$\text{Zn}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}^{\circ}$	0,85	0,15

Fonte: Dados do autor, 2018.

O cálculo do número de mols n de ureia (combustível) é realizado pela soma dos números de oxidação individuais de cada elemento e igualando a zero. Abaixo é apresentada a reação de formação do sistema de 0,08 mol de níquel.

- **ZnO:Ni – 0,08 mol**



Os números de oxidação (Nox) considerados no cálculo são os dos produtos. A reação de formação do óxido de zinco, envolvendo ureia como combustível, geralmente se processa formando gases de combustão como nitrogênio (N_2 , substância simples, $\text{N} = 0$), vapor de água (H_2O , $\text{H} = +1$, $\text{O} = -2$) e gás carbônico (CO_2 , $\text{C} = +4$, $\text{O} = -2$).

Agora com os números de oxidação, a reação de formação fica:

$$0,92 [(+2) + (-6 \times 2)] + 0,08 [(+2) + (-6 \times 2)] + n [(+4) + (-2) + (+4)] = 0$$

$$-10 + 6n = 0$$

$$n = 1,667 \text{ mols}$$

O cálculo mostra **1,667 mols** de ureia como sendo a quantidade necessária para balancear a reação de formação do sistema desejado.

Essa quantidade de ureia permanece sempre a mesma na produção de sistemas de óxido de zinco dopado com metais de transição (de Nox +2), desde que seja mantida a proporção de cátions metálicos (sua soma sendo 1 mol). A reação é realizada em cadinho de sílica com aquecimento por resistência elétrica (temperatura aproximada de 500 °C), até os sistemas atingirem autoignição. Após a reação, os pós são secos em forno mufla por 5 minutos, e então desaglomerados em peneira de malha 325 mesh (45 µm de abertura). Após a peneira, os pós foram submetidos às caracterizações. Para os sistemas sinterizados, o pó peneirado foi prensado por compressão uniaxial com duas toneladas, mantida por um minuto, aliviada a carga e então prensado novamente, com a mesma carga e mantida pelo mesmo tempo. A sinterização foi feita em forno mufla nas temperaturas de 600 e 800°C por uma hora e resfriados dentro do forno até a temperatura ambiente. Após a sinterização os sistemas foram submetidos às caracterizações.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Difração de Raios X

A Difração de Raios X foi feita no difratômetro SHIMADZU XRD-6000, na faixa 2Θ de 30-75°, com varredura de 2°/min, passo de 0,02°, radiação $K\alpha$ de Cobre (1,5406 Å), voltagem 40 kV e corrente de 30 mA. Para os sistemas sinterizados, a difração foi feita na faixa de 30-75°, com varredura de 2,5°/min, passo de 0,05°, mesma voltagem, corrente e radiação $K\alpha$ de Cobre. Os sistemas foram submetidos à Difração de Raios X para avaliar o efeito da dopagem na estrutura de Wurtzita do óxido de zinco. A avaliação é feita por meio de deslocamento dos picos de difração para valores diferentes de 2Θ e também por alteração dos parâmetros de rede. Os parâmetros de rede podem ser calculados utilizando a equação de estruturas hexagonais. A Eq. (9) relaciona a distância interplanar, d_{hkl} , os índices de Miller, hkl , do respectivo plano de difração e os parâmetros de rede a e c (ZHAO *et al.*, 2017):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (9)$$

3.3.2 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) é usada para estudar o comportamento magnético dos sistemas, obtendo suas curvas de histerese. As curvas de histerese foram obtidas na temperatura ambiente de 300 K, com campo aplicado de 7 kOe, com taxa de 5 Oe/s. Para a análise foi usado o magnetômetro VSM LakeShore Model 7404. Por meio das curvas de histerese é possível obter valores como a Magnetização remanescente (M_r) e Campo Coercitivo (H_c). O comportamento magnético dos sistemas é discutido com base na quantidade de íons ferromagnéticos e também pela presença de segundas fases, determinadas anteriormente pelo DRX.

3.3.3 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (Uv-Vis)

A Espectroscopia Uv-Vis é usada no estudo do comportamento de absorção e determinação do *band gap* dos sistemas. Por meio das curvas de absorbância é possível avaliar a substituição dos íons metálicos nos sítios tetraédricos da estrutura cristalina Wurtzita. O *band gap* é determinado pelo método de Tauc, descrito por J. Tauc (TAUC, 1968). Este método usa o espectro de absorbância do material para estimar a absorção de energia e transições eletrônicas. O método de Tauc é dado pela Eq. (10).

$$(h\nu \cdot \text{abs})^n = A (h\nu - E_g) \quad (10)$$

Onde:

$h\nu$ é a energia dos comprimentos de onda, dada em elétron-volt (eV), *abs* é o espectro de absorbância, E_g é o *band gap* a ser determinado, e A é um parâmetro de proporcionalidade. O valor do índice n é determinado pelo tipo de transição eletrônica dos elétrons do material. Para transições diretas, n assume o valor de 2. Para transições indiretas, n é 1/2 (MEINERT *et al.*, 2013). O óxido de zinco apresenta uma transição direta, com um *band gap* de 3,37eV. Plotando o lado esquerdo da Eq.(1) no eixo y e a energia $h\nu$ no eixo x é obtido um gráfico que apresentará comportamento linear, próximo da absorção que corresponde ao *gap* material. O valor do *band gap* é obtido através da extrapolação da região linear do gráfico, até que o eixo x seja cortado. Nesse caso, a Eq. (10) se iguala a zero, resultando em E_g sendo igual ao valor da energia $h\nu$.

$$(h\nu \cdot \text{abs})^n = 0 = A (h\nu - E_g) \quad (11)$$

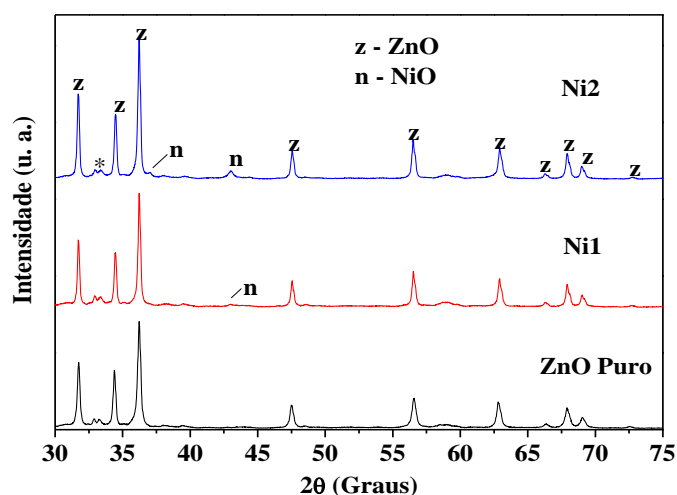
A Espectroscopia no ultravioleta e visível foi feita com o espectrofotômetro SHIMADZU UV-2550, na faixa de comprimentos de onda de 200 – 900 nm.

4. Resultados e Discussões

4.1 Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 12 apresenta os difratogramas dos sistemas Ni1 e Ni2. A estrutura Wurtzita original do ZnO (grupo espacial P6₃mc) é mantida em todos os sistemas produzidos, e em todos os sinterizados, com todos os planos de difração permanecendo inalterados em relação ao padrão de identificação, indicados por z (ICSD 01-079-0208). Os pequenos picos entre 30 e 35° não foram identificados nas cartas e nem na literatura. Atualmente, consideramos como resíduo da decomposição dos precursores.

Figura 12 - Difratogramas dos Sistemas Ni1, Ni2 e ZnO Puro



Fonte: Dados do autor, 2018.

Pelos DRX da Figura 12, podemos identificar a formação de uma segunda fase de óxido de níquel, indicada por n na figura, (NiO, ICSD 01-078-0643), aparecendo em ambos os sistemas dopados com níquel. A formação dessa segunda fase pode ser explicada através das energias das ligações $\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{2-}$ e $\text{Zn}^{2+} - \text{O}^{2-}$. A ligação níquel-oxigênio é mais forte que a ligação zinco-oxigênio (DEAN, 1999, 4.48; 4.52), isso significa que mais energia é necessária para o níquel entrar na rede na mesma posição que normalmente estaria o zinco (ZHAO *et al.*, 2012). Isso indica que mesmo a reação sendo estequiométrica, a energia produzida na decomposição dos precursores não é suficiente para diluir totalmente o níquel na rede cristalina. Outro ponto que afeta negativamente a solubilidade do níquel na matriz de ZnO é a

preferencia por sítios octaédricos dos íons Ni, que é a posição que eles ocupam na estrutura cúbica do NiO. A posição dos íons Zn na Wurtzita é tetraédrica, então se espera que os íons Ni possuam baixa solubilidade nessa rede.

Pelo DRX podemos avaliar a diluição dos íons na rede. Utilizando a Eq. (9) é possível calcular os parâmetros de rede a e c . Os íons Ni^{2+} têm raio iônico menor que os íons Zn^{2+} (0,69 e 0,74 Å, respectivamente), de modo que quando esses íons se diluam na rede, os parâmetros de rede são modificados (HOU *et al.*, 2010). A tabela III apresenta os parâmetros de rede dos sistemas dopados, bem como os parâmetros da carta de identificação do ZnO. Pela Lei de Bragg e a Eq. (9), é possível obter relações para calcular os parâmetros de rede, utilizando planos com índices de Miller adequados. O parâmetro a pode ser obtido utilizando o plano (100), correspondente ao primeiro plano de difração do DRX da Figura 9. A equação obtida para a é:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}} * \frac{1}{\sin \theta} \quad (12)$$

Onde: λ é a radiação $K\alpha$ de cobre usada na Difração de raios X, no nosso caso, $\lambda = 1,5406$ Å e Θ é metade da posição 2Θ do pico correspondente. Para c , a relação usada é com o plano (002), correspondente ao segundo pico do difratograma, obtendo a Eq. (13) (ZHAO *et al.*, 2017):

$$c = \frac{\lambda}{\sin \Theta} \quad (13)$$

Tabela III – Parâmetros de Rede a e c dos Sistemas

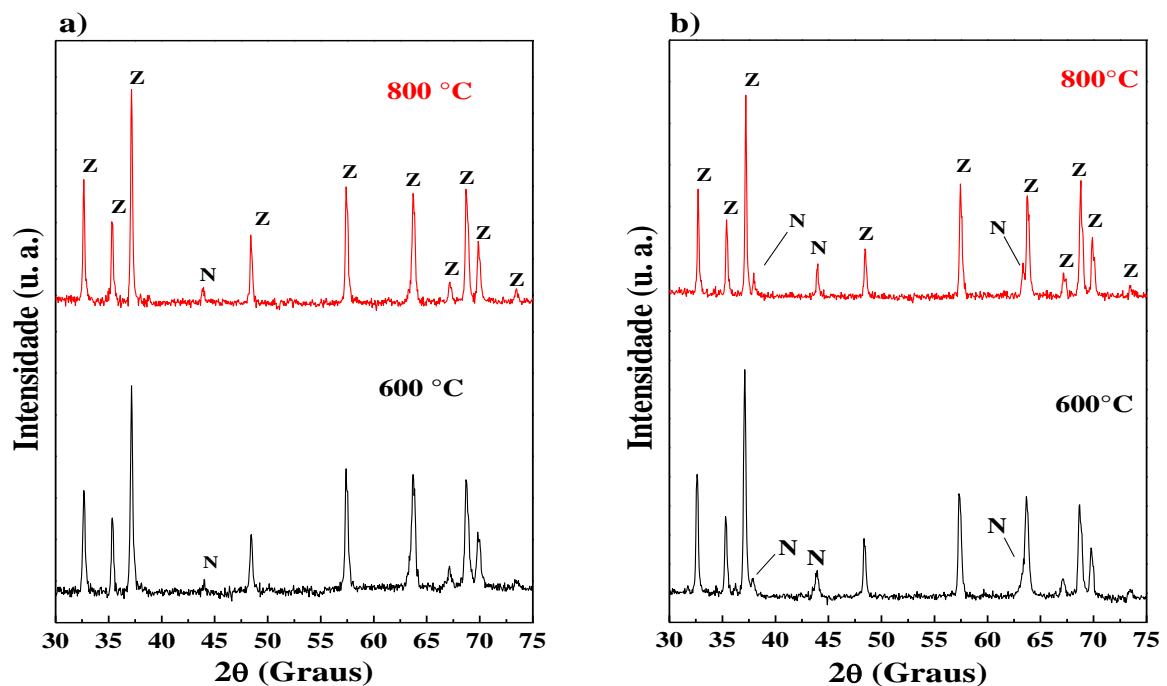
Sistemas	2Θ – (100)	2Θ – (002)	a (Å)	c (Å)
01-079 0208	31,6180	34,3340	3,2648	5,2194
ZnO Puro	31,7363	34,3851	3,2530	5,2120
Ni1	31,7098	34,4464	3,2557	5,2030
Ni2	31,7103	34,4686	3,2556	5,1998

Fonte: Dados do autor, 2018.

A Figura 13 mostra os difratogramas dos sistemas Ni1 e Ni2 após a sinterização. A segunda fase de óxido de níquel, NiO, agora se apresenta como óxido de níquel-zinco ($\text{Ni}_7\text{Zn}_3\text{O}$, ICSD 01-075-0272), uma solução sólida dos óxidos de zinco e níquel. Essa fase é formada quando os óxidos são aquecidos juntos. A solução sólida é completamente formada

quando os óxidos são aquecidos em temperaturas da ordem de 1100°C durante 5 horas (KEDESDY *et al.*, 1954). Os sistemas Ni1 e Ni2 foram sinterizados apenas por uma hora e em temperaturas consideravelmente menores que as temperaturas de formação total da solução sólida. Isso leva a concluir que parte do óxido de níquel ainda deve estar presente na composição dos sistemas. Sua detecção no DRX é dificultada, pois o NiO e o Ni₇Zn₃O possuem mesma estrutura cristalina, com picos de difração idênticos. A presença da solução sólida é acentuada com o aumento da temperatura, o que é esperado, pois mais energia é disponibilizada para que os elementos se difundam pela rede.

Figura 13 – Difratomogramas dos Sistemas Sinterizados em 600 e 800°C. (a) Ni1; (b) Ni2

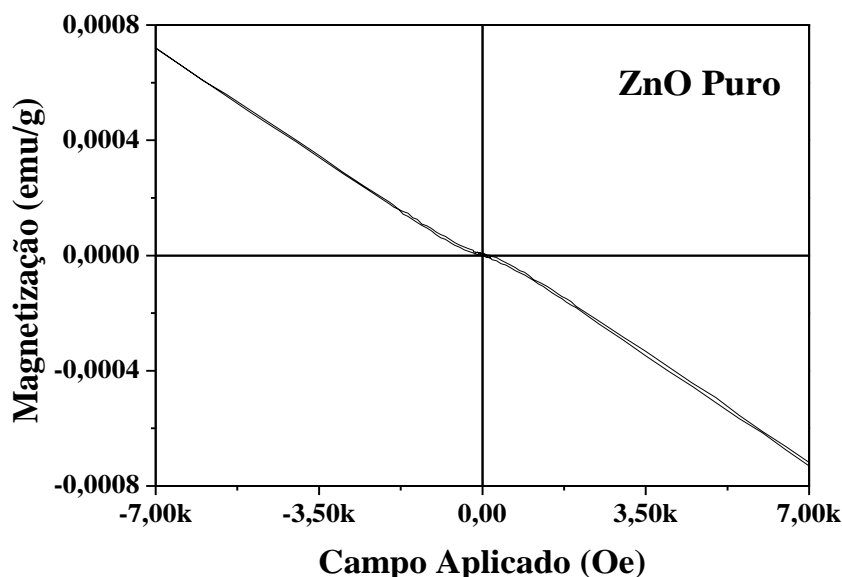


Fonte: Dados do autor, 2018.

4.2 Curvas de Histerese e Parâmetros Magnéticos (VSM)

A Figura 14 apresenta a curva de histerese obtida para o ZnO puro. O comportamento observado é característico de um material diamagnético, de se magnetizar no sentido oposto ao campo aplicado.

Figura 14 - Curva de Histerese Diamagnética do ZnO Puro

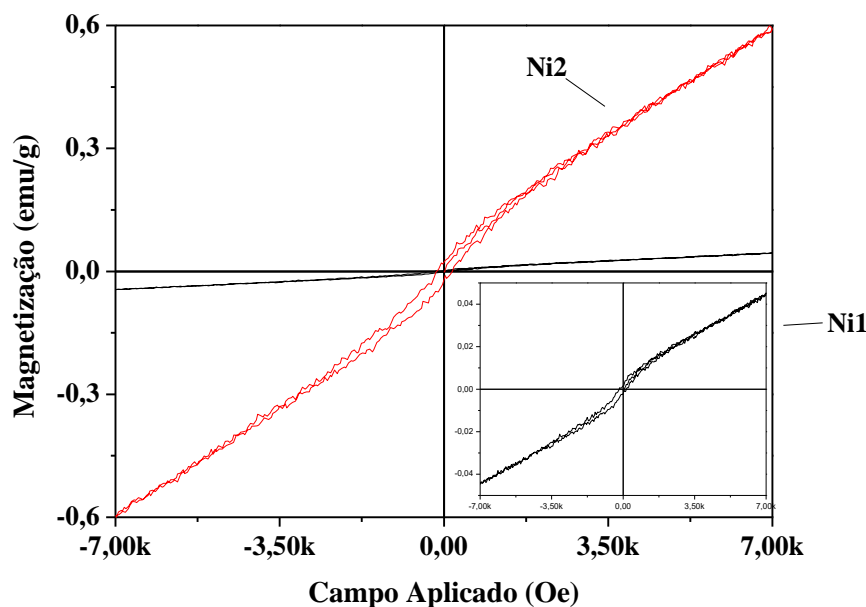


Fonte: Dados do autor, 2018.

A Figura 15 mostra as curvas de histerese dos sistemas Ni1 e Ni2. É evidente que a dopagem introduziu um fraco comportamento ferromagnético, com os sistemas Ni1 e Ni2 apresentando os valores de M_r de 0.155 e 0.182 meu/g, respectivamente. A presença da segunda fase de NiO é prejudicial aos sistemas devido sua característica antiferromagnética (RINALDI-MENDES *et al.*, 2014), gerando competição com o ferromagnetismo introduzido. O aumento da quantidade de níquel na composição, depois de certo ponto, também pode ter um efeito negativo nas magnetizações dos sistemas. Hol *et al* (HOU *et al.*, 2010) discute a queda nas magnetizações em sistemas dopados com níquel com base na distância entre íons Ni^{2+} vizinhos. Quando o níquel é introduzido na composição, em pequenas quantidades, a distância entre os íons Ni é grande, resultando em uma fraca interação ferromagnética entre eles. À medida que a concentração de níquel é aumentada, a distância entre os íons tende a diminuir, de modo que a interação ferromagnética se torna mais forte, até atingir o máximo na maior magnetização. Com posterior aumento na concentração de níquel, os íons se aproximam mais e mais, e a interação ferromagnética passa a ser antiferromagnética, a mesma interação que os íons Ni apresentam no óxido de níquel, passando a suprimir o ferromagnetismo e diminuindo os valores de magnetização. Nos sistemas dopados com níquel deste trabalho, a magnetização aumenta quando se passa de 0,08 para 0,15 mol. A diminuição do valor de magnetização, nesses sistemas produzidos por reação de combustão, só ocorre

quando se passa de 0,15 para 0,25 mols de níquel (MORAIS *et al.*, 2015). Os valores de magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c) são apresentados na tabela IV.

Figura 15 - Curvas de Histerese Ferromagnéticas dos Sistemas Ni1 e Ni2



Fonte: Dados do autor, 2018.

Tabela IV – Parâmetros Magnéticos dos Sistemas Ni1 e Ni2

Sistemas	Ni1	Ni2
Campo Coercitivo H_c (Oe)	-161,12	-174,74
Magnetização		
Remanescente M_r (emu/g)	0,155	0,182

Fonte: Dados do autor, 2018.

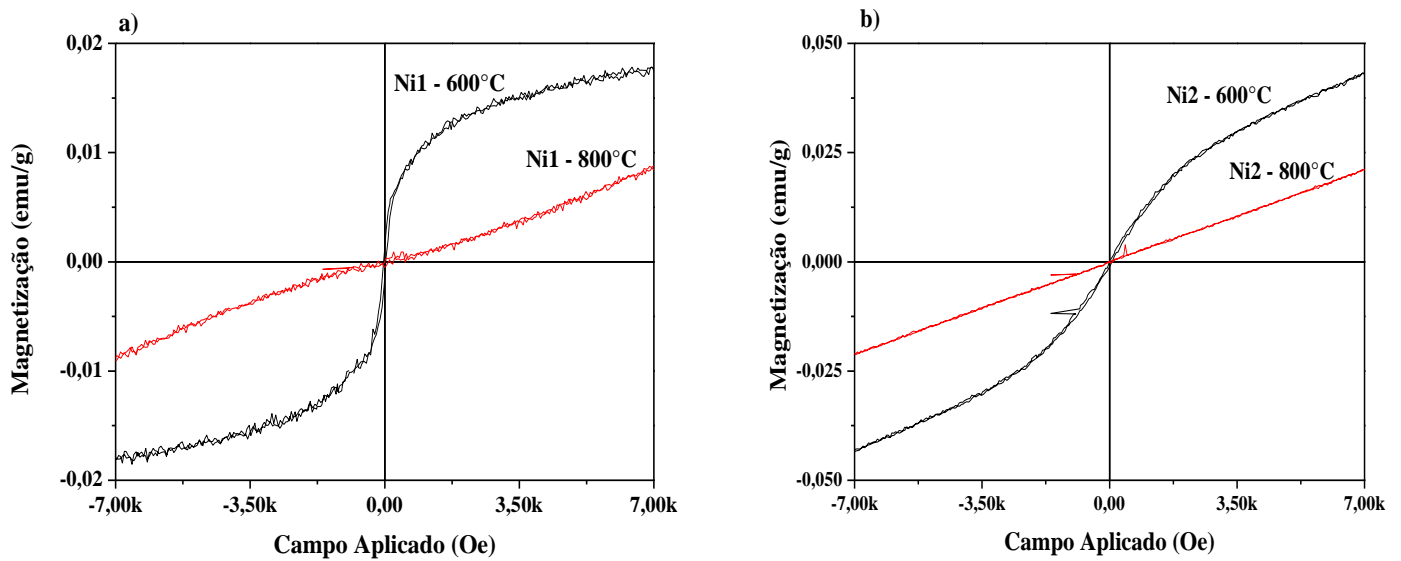
A origem do ferromagnetismo nos semicondutores dopados com metais de transição é um ponto ainda não completamente esclarecido, apesar da ampla discussão sobre o assunto encontrada na literatura (COEY *et al.*, 2005; KITTLVELD *et al.*, 2006). Sharma *et al* (SHARMA *et al.*, 2009) discute a origem dessa propriedade em nanopartículas dopadas com níquel por co-precipitação. A origem é atribuída a dipolos magnéticos que se formam nas superfícies dos cristais, de modo que interagem com os dipolos vizinhos, fazendo que se

alinham na mesma direção. Como em nanopartículas a razão superfície-volume é elevada, essa interação nos dipolos se torna mais pronunciada. Zhao *et al* (ZHAO *et al.*, 2012) explica o ferromagnetismo de nanocristais de ZnO dopados com níquel como sendo gerado por íons Ni^{2+} diluídos na rede e por níveis doadores relacionados a vacâncias e oxigênio e/ou zinco intersticial. Esses defeitos são descritos como responsáveis pelo confinamento de elétrons, fazendo-os interagir com as camadas d dos íons Ni^{2+} adjacentes, formando polarons magnéticos ligados (BMG).

Liu *et al* (LIU *et al.*, 2009) sugere dois fatores como importantes no aparecimento de ferromagnetismo em sistemas dopados com metais de transição: aumento da quantidade de defeitos e vacâncias de oxigênio, e outro como sendo a interação entre os íons dos metais de transição e os spin de íons oxigênio (interação entre elétrons aprisionados pelas vacâncias e elétrons/orbitais dos íons Ni^{2+}). Sistemas preparados sob condições escassas de oxigênio tendem a apresentar melhores resultados ferromagnéticos do que os mesmos sistemas com condições mais ricas em oxigênio (XING *et al.*, 2009; HUANG *et al.*, 2007). A relação entre as vacâncias de oxigênio foi estudada por Xing *et al* (XING *et al.*, 2009) em sistemas de óxido de índio (In_2O_3) dopados com cromo e preparados sob condições escassas de oxigênio. Quando os sistemas foram submetidos a tratamentos de calcinação em atmosfera de ar, os valores de magnetização tendiam a cair, de forma direta com as temperaturas dos tratamentos.

A Figura 16a e 16b mostram as histereses dos sistemas sinterizados em 600 e 800°C. A magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c) dos sistemas são apresentados na tabela V. os valores de M_r e H_c são notavelmente menores do que antes da sinterização. Esse resultado vai de acordo com a teoria das vacâncias de oxigênio, visto que a concentração das mesmas diminui quando o material é aquecido em atmosfera de ar, devido à absorção de oxigênio. Comparando apenas os sistemas sinterizados, o comportamento dos valores também vai de acordo com a teoria das vacâncias. O crescimento dos valores de H_c no sistema Ni_2 pode ser explicado com base na densificação que o processo de sinterização causa. O campo coercitivo está ligado com a desmagnetização de um material. A desmagnetização envolve o movimento dos domínios magnéticos que mudaram de posição com a aplicação do campo externo anteriormente. Um material mais denso dificulta o movimento das paredes dos domínios magnéticos, causando o processo conhecido como ancoramento (*pinning*), o que dificulta a desmagnetização (FARIA, 2005).

Figura 16 – Curvas de Histerese dos Sistemas Sinterizados em 600 e 800°C. Ni1 (a) e Ni2 (b)



Fonte: Dados do autor, 2018.

Tabela V – Parâmetros Magnéticos dos Sistemas Sinterizados

Sistemas	Ni1 – 600°C	Ni1 – 800°C	Ni2 – 600°C	Ni2 – 800°C
Campo				
Coercitivo Hc	-29,165	-24,019	-35,172	-54,187
(Oe)				
Magnetização				
Remanescente	0,00129	0,000215	0,000487	0,000214
Mr (emu/g)				

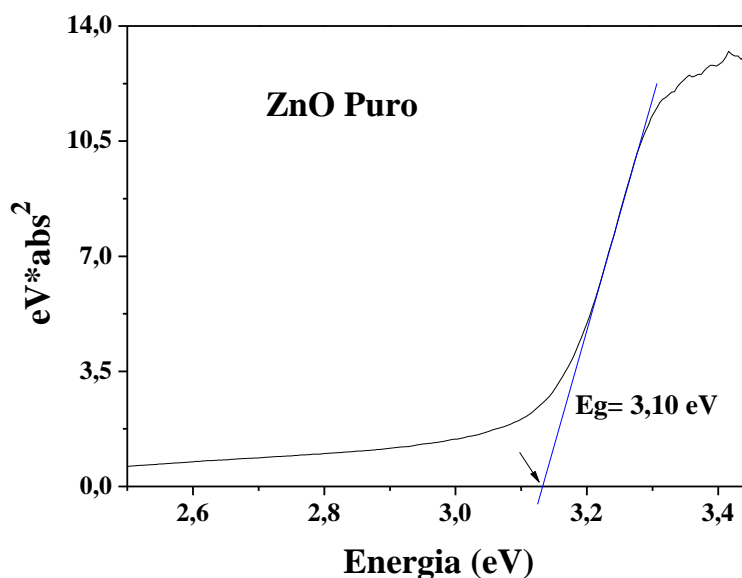
Fonte: Dados do autor, 2018.

4.3 Espectros de Absorção e *Band Gaps* (Uv-Vis)

A partir da Eq. (10) são construídos os gráficos para extração dos valores de *band gaps*. O gráfico do ZnO puro é apresentado na Figura 17. O valor do band gap obtido é de 3,10 eV, próximo aos valores reportados na literatura para o ZnO. Nas figuras 17a e 17b são apresentados os gráficos dos sistemas Ni1 e Ni2. Os valores extraídos são mostrados na tabela

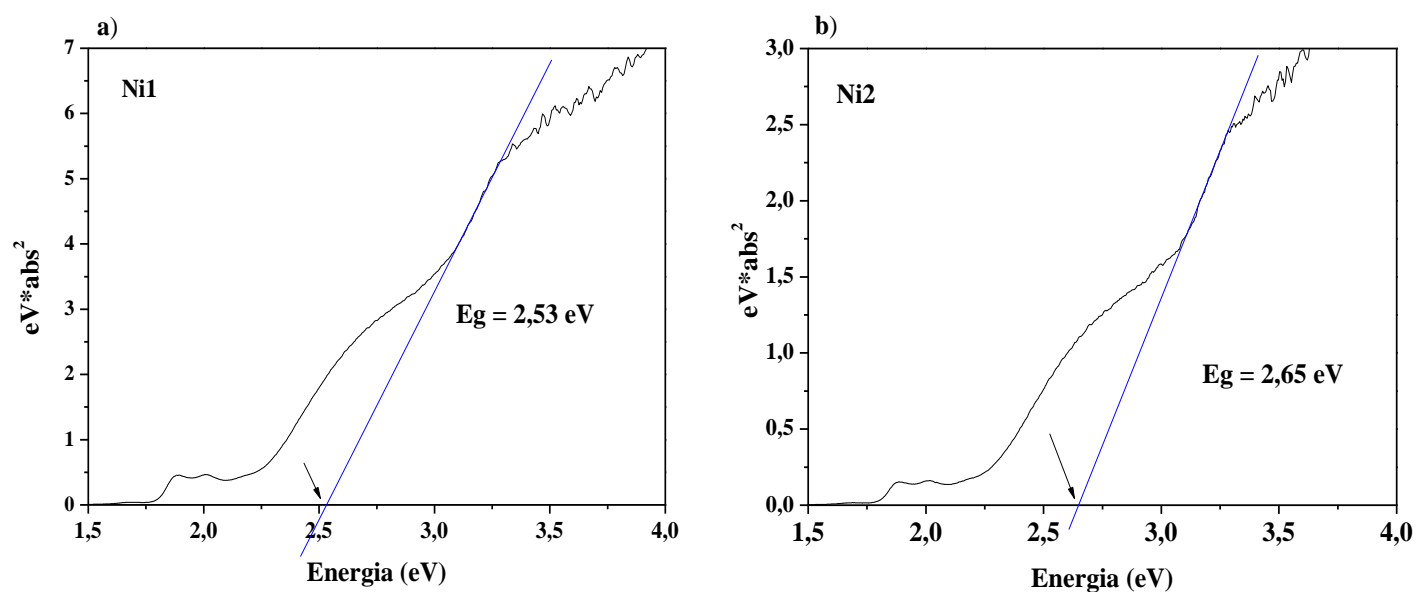
VI, junto com o do ZnO puro já apresentado. É visível a diminuição do *gap* em ambos os sistemas após a dopagem. Essa diminuição é chamada de desvio para o vermelho ou *redshift*. A causa desse desvio é atribuída a interações de troca entre os elétrons d dos íons Ni^{2+} com elétrons de valência da estrutura (ELILARASSI *et al.*, 2010; DEKA *et al.*, 2005). Mesmo com a diminuição do *gap*, os sistemas ainda permanecem na faixa de um semiconductor. Na Figura 18 são apresentados os espectros de absorbância do ZnO puro e dos sistemas dopados Ni1 e Ni2. As absorções indicadas por A e B são transições específicas dos íons Ni^{2+} quando em simetria tetraédrica (DEKA *et al.*, 2005). Os sítios tetraédricos da Wurtzita são normalmente ocupados pelos íons Zn^{2+} . Isso indica que parte dos íons Ni^{2+} está atuando de forma substitucional na rede do óxido de zinco (DEKA *et al.*, 2005; RADOVANOVIC *et al.*, 2003; WEAKLIEM, 1962).

Figura 17 - *Band Gap* do ZnO Puro Obtido pelo Método de Tauc



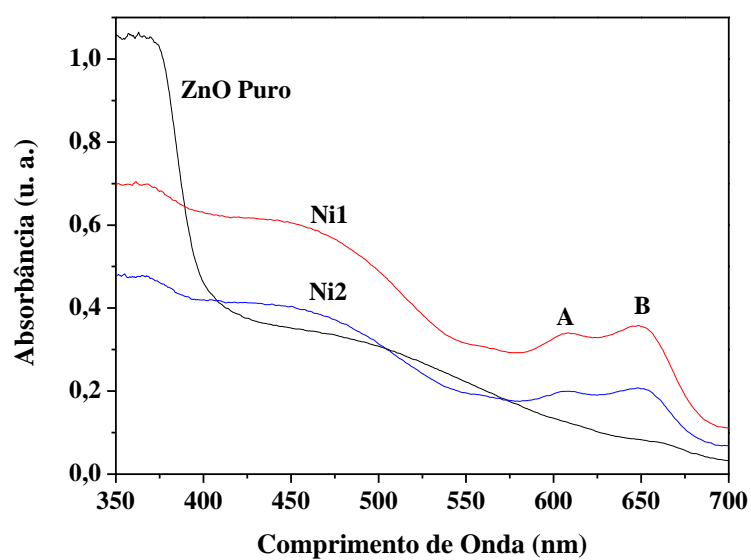
Fonte: Dados do autor, 2018.

Figura 18– *Band Gap* dos Sistemas Ni1 (a) e Ni2 (b) pelo Método de Tauc



Fonte: Dados do autor, 2018.

Figura 19 - Espectro de Absorbância dos Sistemas Ni1, Ni2 e ZnO Puro



Fonte: Dados do autor, 2018.

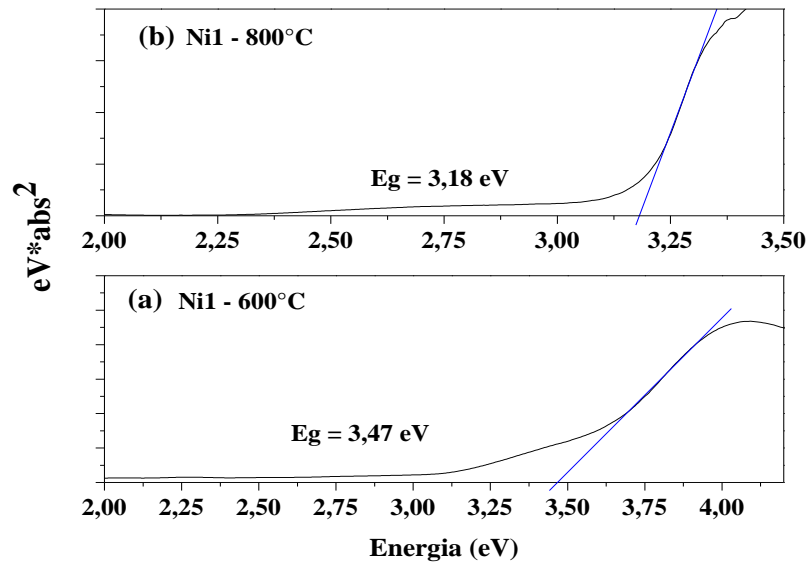
Tabela VI – Band gaps dos Sistemas Ni1, Ni2 e ZnO Puro

Sistemas	E_g (eV)
ZnO Puro	3,10
Ni1	2,53
Ni2	2,65

Fonte: Dados do autor, 2018.

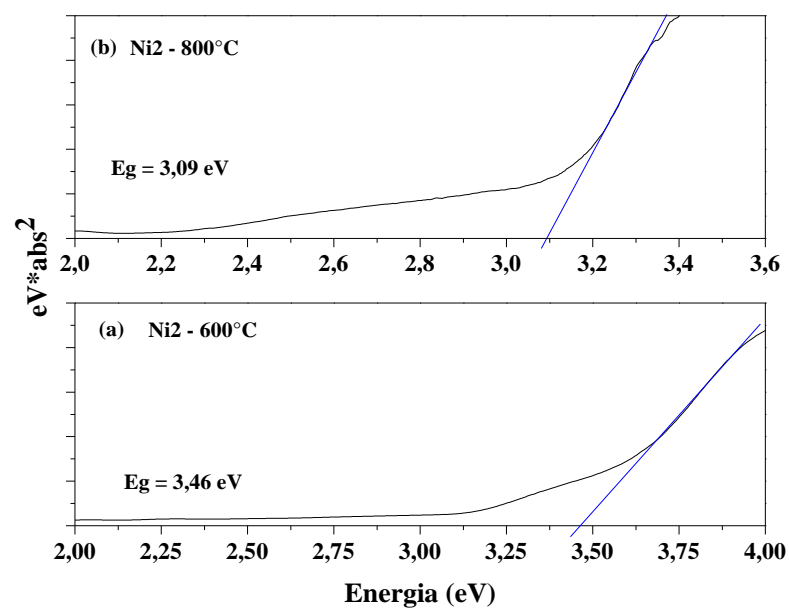
As figuras 20 e 21 mostram os gráficos do método de Tauc para os sistemas sinterizados. Os *gaps* obtidos são listados na tabela VII. Os *gaps* de ambos os sistemas sinterizados em 800°C seguem a tendência de sofrer o *redshift*, como discutido anteriormente. Esses sistemas também apresentam as transições do níquel nos sítios tetraédricos, mostradas no gráfico da absorbância na Figura 22. Os sistemas sinterizados em 600°C apresentam um comportamento anômalo, os *gaps* sofreram crescimento nos valores (*blueshift*). Os espectros de absorbância desses sistemas, mostrados na Figura 22, apresentam absorções que possivelmente são as transições A e B do níquel. Nesse caso, é esperado que parte do níquel ainda permaneça diluído pela rede. Diversos trabalhos na literatura reportam *blueshifts* em sistemas de ZnO dopado com níquel, porém, nenhum trabalho que explique adequadamente o comportamento dos sistemas deste trabalho.

Figura 20 – Band gaps do Sistema Ni1 sinterizado em 600°C (a) e 800°C (b)



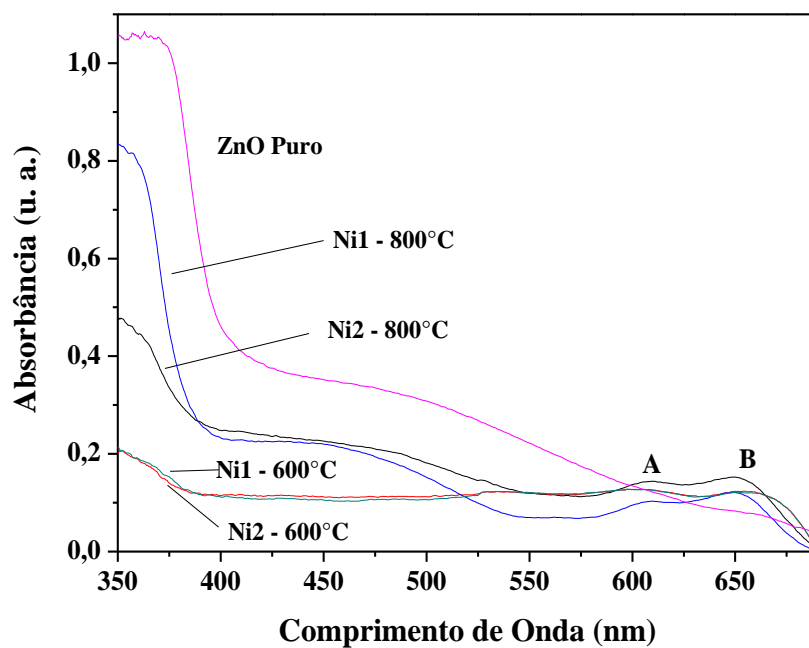
Fonte: Dados do autor, 2018.

Figura 21 – *Band gaps* do Sistema Ni2 sinterizado em 600°C (a) e 800°C (b)



Fonte: Dados do autor, 2018.

Figura 22 - Espectro de Absorbância dos Sistemas Sinterizados e ZnO Puro



Fonte: Dados do autor, 2018.

Tabela VII - Band gaps dos Sistemas Sinterizados

Sistemas	E _g (eV)
Ni1 – 600°C	3,47
Ni1 – 800°C	3,18
Ni2 – 600°C	3,46
Ni2 – 800°C	3,09

Fonte: Dados do autor, 2018.

5. Conclusões

Os sistemas produzidos pela reação de combustão apresentaram propriedades promissoras para aplicações como semicondutores magnéticos diluídos. A presença de ferromagnetismo é evidente em ambas as concentrações e em todas as temperaturas de sinterização estudadas, mesmo com a presença de fases antiferromagnéticas. A origem do ferromagnetismo como sendo afetado diretamente pelas vacâncias de oxigênio interagindo com os íons do metal de transição níquel trás uma explicação contundente com os resultados apresentados, embora caracterizações adequadas para detecção das vacâncias sejam necessárias para afirmar com maior certeza. Os gaps de energia sofrem mudanças nos seus valores, porém, ainda permanecem na faixa dos semicondutores. Os espectros de absorbância confirmam a diluição do níquel na rede pela detecção de transições específicas dos íons Ni²⁺ na matriz do ZnO. A reação de combustão se mostra como um processo adequado e simples na produção de semicondutores magnéticos diluídos.

Referências

- ASKELAND, R. D, PRADEEP P. F, WENDELIN J. W. **The Science and Engineering of Materials**. 6ª Ed. Cengage Learning. 2010.
- BAIBICH, M. N; BROTO, J. M; FERT, A; VAN DAU, F. N; PETROFF, F; EITENNE, P; GREUZET, G; FRIEDERICH, A; CHANZELAS, J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe(001)Cr Magnetic Superlattices, **Physical Review Letters**, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, 1988.
- BAKHMAN, N. N. A Stoichiometric Coefficient Reflecting the Elemental Composition of Fuel and Oxidizer, **Combustion, Explosion, and Shock Waves**, v. 4, n.1, p. 9-10, 1968.

BEKENY, C. et al. Origin of the near-band-edge photoluminescence emission in aqueous chemically grown ZnO nanorods. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 10, 2006.

BERROTH, M.; BOSCH, R. High-Frequency Equivalent Circuit of Gaas Fet's for Large-Signal Applications. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 39, n. 2, p. 224–229, 1991.

CHENG, X. L. et al. ZnO nanoparticulate thin film: Preparation, characterization and gas-sensing property. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 102, n. 2, p. 248–252, 2004.

COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature Materials**, v. 4, n. 2, p. 173–179, 2005.

COLOMBO, C. et al. Gallium arsenide p-i-n radial structures for photovoltaic applications. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 17, p. 13–16, 2009.

COSTA, A. C. F. M., KIMINAM, R. H. G. A., MORELLI, M. R. Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics In: **Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices** ed. : American, Chapter 80, Página 6, Scientific Publishers, 2009.

DEAN, J. A., **Lange's Handbook of Chemistry**. McGRAW-HILL Book Company, 1999.

DEKA, S.; JOY, P. A. Direct observation of Ni metal impurities in lightly doped ferromagnetic polycrystalline (ZnNi)O. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 26, p. 6507–6510, 2005.

DIETL, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. **Nature Materials**, v. 9, n. 12, p. 965–974, 2010.

DIETL, T.; OHNO, H. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. **Reviews of Modern Physics**, v. 86, n. 1, p. 187–251, 2014.

DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 63, n. 19, 2001.

DOGRA, R. et al. Absence of room temperature ferromagnetism in transition metal doped ZnO nanocrystalline powders from PAC spectroscopy. **Hyperfine Interactions**, v. 197, n. 1, p. 77–81, 2010.

ELILARASSI, R.; CHANDRASEKARAN, G. Structural, optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO:Ni - DMS prepared by sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, n. 2–3, p. 450–455, 2010.

FARIA, R. N, LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. Editora Livraria da Física. 2005.

FUSIL, S. et al. Magnetoelectric Devices for Spintronics. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, n. 1, p. 91–116, 2014.

HOU, D. L. et al. Room temperature ferromagnetism in Ni-doped ZnO films. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 1, p. 124–128, 2010.

HUANG, B.; ZHU, D.; MA, X. Great influence of the oxygen vacancies on the ferromagnetism in the Co-doped ZnO films. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 16, p. 6892–6895, 2007.

HUSAIN, S. et al. Nickel Sub-lattice Effects on the Optical Properties of ZnO Nanocrystals. **Journal of Optoelectronics Engineering**, v. 1, n. 1, p. 28–32, 2013.

JACOBUS W. S. **Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações**. Editora Unicamp. 2008.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, n. C, p. 71–79, 1981.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, 2009.

JUNG, S. W. et al. Fabrication and Controlled Magnetic Properties of Ni/ZnO Nanorod Heterostructures. **Advanced Materials**, v. 15, n. 16, p. 1358–1361, 2003.

KEDES DY, H.; DRUKALSKY, A. X-Ray Diffraction Studies of the Solid State Reaction in the NiO-ZnO System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 76, n. 23, p. 5941–5946, 1954.

KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.; GRANDE, C. Nanoparticles of ZnO Doped With Mn : Structural and Morphological Characteristics, **Materials Research**, v. 1, n. 3, p. 1–6, 2017.

KITTILSTVED, K. R.; LIU, W. K.; GAMELIN, D. R. Electronic structure origins of polarity-dependent high-TC ferromagnetism in oxide-diluted magnetic semiconductors. **Nature Materials**, v. 5, n. 4, p. 291–297, 2006.

LIU, Y. et al. Effects of Cr-doping on the optical and magnetic properties in ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1–2, p. 835–838, 2009.

MANG, A.; REIMANN, K.; RÜBENACKE, S. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. **Solid State Communications**, v. 94, n. 4, p. 251–254, 1995.

MATSUMOTO, Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. **Science**, v. 291, n. 5505, p. 854–856, 2001.

MEINERT, M.; REISS, G. Electronic structure and optical band gap determination of NiFe₂O₄. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 26, p. 2–5, 2013.

MHAMDI, A. et al. Study of nickel doping effects on structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO semiconductor layers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 582, p. 810–822, 2014.

MORAIS, A.; TORQUATO, R. A.; COSTA, A. C. F. M. Estudo da característica estrutural e morfológica do semicondutor magnético diluído dopado com 0,15 e 0,25 mols de Ni²⁺ sintetizado por reação de combustão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 73–76, 2015.

NISHIZAWA, N.; NISHIBAYASHI, K.; MUNEKATA, H. Pure circular polarization electroluminescence at room temperature with spin-polarized light-emitting diodes. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 8, p. 1783–1788, 2017.

OHNO, H. et al. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 3, p. 363–365, 1996.

OHNO, H. et al. Magnetotransport Properties of p-Type (In,Mn) As Diluted Magnetic III-V Semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 17, p. 2664–2667, 1992.

RADOVANOVIC, P. V.; GAMELIN, D. R. High-temperature ferromagnetism in Ni²⁺-doped ZnO aggregates prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 15, p. 1–4, 2003.

RAMACHANDRA RAO, M. S.; OKADA, T. ZnO Nanocrystals and Allied Materials. **Springer Series in Materials Science**, v. 180, 2014.

REZENDE, S. M. **Materiais E Dispositivos Eletrônicos**. 3ª edição, São Paulo, Editora Livraria da Física, 2014.

RINALDI-MONTES, N. et al. Interplay between microstructure and magnetism in NiO nanoparticles: breakdown of the antiferromagnetic order. **Nanoscale**, v. 6, n. 1, p. 457–465, 2014.

SCHOENBERG, J. S. H. et al. Ultra-wideband source using gallium arsenide photoconductive semiconductor switches. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 25, n. 2, p. 327–334, 1997.

SCHWARTZ, D. A.; KITTLSTVED, K. R.; GAMELIN, D. R. Above-room-temperature ferromagnetic Ni²⁺-doped ZnO thin films prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 8, p. 1395–1397, 2004.

SHARMA, P. K.; DUTTA, R. K.; PANDEY, A. C. Effect of nickel doping concentration on structural and magnetic properties of ultrafine diluted magnetic semiconductor ZnO

nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 20, p. 3457–3461, 2009.

SHARMA, P. K.; DUTTA, R. K.; PANDEY, A. C. Effect of nickel doping concentration on structural and magnetic properties of ultrafine diluted magnetic semiconductor ZnO nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 20, p. 3457–3461, 2009.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37–46, 1968.

TORQUATO, R. A. et al. Synthesis and structural, magnetic characterization of nanocrystalline $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ diluted magnetic semiconductors (DMS) synthesized by combustion reaction. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 4126–4131, 2017.

UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 7, p. 988–990, 2001.

UNGUREANU, M. et al. Electrical and magnetic properties of RE-doped ZnO thin films (RE = Gd, Nd). **Superlattices and Microstructures**, v. 42, n. 1–6, p. 231–235, 2007.

WEAKLIEM, H. A. Optical spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} in tetrahedral sites in crystals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 36, n. 8, p. 2117–2140, 1962.

WEAKLIEM, H. A. Optical spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} in tetrahedral sites in crystals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 36, n. 8, p. 2117–2140, 1962.

WOLF, S. A; AWSCHALOM, D. D; BUHRMAN, R. A; DAUGHTON, L. M; VON MOLNÁR, S; ROUKES M. L; CHTCHELKANNOVA, A. Y; TREGER, D. M. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future, **Magnetism and Materials**, v. 294, p.1488-1495, 2001.

WU, D. et al. Preparation and properties of Ni-doped ZnO rod arrays from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 2, p. 380–385, 2009.

WU, L.; WU, Y.; LÜ, W. Preparation of ZnO Nanorods and optical characterizations. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 28, n. 1, p. 76–82, 2005.

XING, G. Z. et al. Comparative study of room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO nanowires enhanced by structural inhomogeneity. **Advanced Materials**, v. 20, n. 18, p. 3521–3527, 2008.

XING, G. Z. et al. Strong correlation between ferromagnetism and oxygen deficiency in Cr-doped $\text{In}_2\text{O}_{3-\delta}$ nanostructures. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 79, n. 17, p. 1–9, 2009.

ZHAO, S.; LI, P.; WEI, Y. Effects of Ni doping on the luminescent and magnetic behaviors of ZnO nanocrystals. **Powder Technology**, v. 224, p. 390–394, 2012.

ZHAO, W. et al. Optical and magnetic properties of Co and Ni co-doped ZnS nanorods prepared by hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p. 754–760, 2017.

ZHU, J. G; Magnetoresistive random access memory: the path to competitiveness and scalability, **Proceedings of the IEEE**, v. 96, n. 11, p. 1786-1798, 2008.

ŽUTIĆ, I. FABIAN, J. DAS SARMA, S. Spintronics: Fundamentals and applications. **Reviews of Modern Physics**, v. 76, n. 2, p. 323–410, 2004.